THERMISCHE UND ÜBERGANGSMETALL-KATALYSIERTE UMLAGERUNGEN NEUER KLEINRINGVERBINDUNGEN

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Lüder-Ulrich Meyer
aus Bremen

Göttingen 1976

THERMISCHE UND ÜBERGANGSMETALL-KATALYSIERTE UMLAGERUNGEN NEUER KLEINRINGVERBINDUNGEN

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Lüder-Ulrich Meyer
aus Bremen

Göttingen 1976

... der Weise, der einmal begriffen hat,
fragt nicht : Warum ?
Er betrachtet nur noch das Wie ...

K. Tucholsky

D 7

Referent : Prof. Dr. A. de Meijere
Korreferent : Prof. Dr. W. Lüttke

Tag der mündlichen Prüfung : 1. 7. 1976

Meinem Lehrer Professor Dr. A. de Meijere
danke ich herzlich für die Themenstellung
und besonders für die hilfreiche Unterstützung
und die vielseitigen Anregungen und Diskussionen
bei der Durchführung der Arbeit.

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
A	EINLEITUNG	1
B	ALLGEMEINER TEIL	11
1.	Kinetische Messungen thermischer Reaktionen in der Gasphase	11
1.1	Kinetische Messung der Thermolyse von Dispiro[2.0.2.4]deca-7,9-dien	12
1.2	Dispiro[2.2.2.2]deca-4,9-dien	19
1.3	Kinetik der Cope-Umlagerungen von 3,3,4,4-Tetramethylhexadien-1,5 und Bis-1,2-(4-Methylencyclopropyl)ethan	21
1.4	Thermolysekinetik des "Diademans"	25
1.5	Kinetik der Methylencyclopropanumlagerung von 2-Ethoxymethylencyclopropan	28
1.6	Thermolyse von Bicyclo[2.2.0]hexanderivaten	29
2.	Synthese und Eigenschaften von Spiro[3.4]-octa-5,7-dien und seinen Derivaten	37
2.1	Darstellung von Spiro[3.4]octa-5,7-dien	38
2.2	Chemische und spektroskopische Eigenschaften von Spiro[3.4]octa-5,7-dien	49
2.3	Thermische Eigenschaften von Spiro[3.4]octa-5,7-dien	54
3.	Synthese und Eigenschaften von Bicyclo[2.2.1]-hepta-2,5-dien-7-spirocyclobutan	60
4.	Übergangsmetall-katalysierte Umlagerungen	60
4.1	Umlagerungsreaktionen unter Katalyse von Gold, Palladium, Silber und Kupfer	67

		Seite
C	EXPERIMENTELLER TEIL	
1.	Allgemeines	86
2.	Versuchsvorschriften	88
2.1	Modifizierte Darstellung von 1,1'-Dihydroxy-bicyclobutyl und Spiro[3.4]octan-5-on	88
2.2	Darstellung von 6-Bromspiro[3.4]octan-5-on-ethylenketal	88
2.3	Darstellung von Spiro[3.4]oct-6-en-5-on-ethylenketal	89
2.4	Darstellung von Spiro[3.4]oct-6-en-5-on	90
2.4.1	Darstellung von Spiro[3.4]oct-6-en-5-ol	90
2.5	Darstellung von 5-Chlorspiro[3.4]oct-6-en	91
2.6	Darstellung von Spiro[3.4]oct-5-en	92
2.7	Darstellung von 7-Bromspiro[3.4]oct-5-en	92
2.8	Reduktion von 5-Chlorspiro[3.4]oct-6-en	93
2.9	Darstellung von Spiro[3.4]octa-5,7-dien aus Chlorspirooctan	94
2.10	Darstellung von Spiro[3.4]octa-5,7-dien aus Bromspirooctan mit Kalium-tert-Butylat	95
2.11	Darstellung von Spiro[3.4]octa-5,7-dien aus Bromspirooctan mit Kalium-Phenyl-tert-Butylat	96
2.12	Darstellung von Kalium-Phenyl-tert-Butylat	96
2.13	Darstellung des Diels-Alder-Adduktes von Spiro[3.4]-octa-5,7-dien und Maleinsäureanhydrid	97
2.14	Dimerisierung des Spiro[3.4]octa-5,7-diens, kinetische Messung	97
2.15	Pyrolyse von Spiro[3.4]octa-5,7-dien und seinem Dimeren	98

		Seite
3.1	Darstellung von Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-5-on--7-spirocyclobutan	99
3.2	Darstellung von Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-7-spirocyclobutan	99
3.3	Darstellung von Bicyclo[2.2.1]heptan-7-spirocyclobutan	100
3.4	Darstellung von Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-7-spirocyclobutan	101
4	Darstellung von Dispiro[2.2.2.2]decandiol-4,9	102
4.1	Darstellung von 2,5-Dimethylencyclohexandiol-1,4-bistrimethylsilylether	101
4.2	Darstellung von Dispiro[2.2.2.2]decandiol-4,9	102
5.1	Rhodium(I)-katalysierte Umlagerungen	103
5.2	Umlagerungen im Gold, Platin- und Palladiumrohr eines Strömungsreaktors	103
5.3	Umlagerungen an metallischem Gold bzw. Silber in Lösung	104
5.4	Gold(I)- und Kupfer(I)-Komplex-katalysierte Umlagerungen	104
5.5	Darstellung der Gold(I)-Komplexe von "Snouten" und "Basketen"	105
5.6	Darstellung der Silber(I)-Komplexe von "Snouten"	105
6.	Kinetische Messungen thermischer Umlagerungen in der Gasphase	106
D	ZUSAMMENFASSUNG	108
E	ABBILDUNGEN DER SPEKTREN UND KINETISCHEN DIAGRAMME	114
F	STRÖMUNGSAPPARATUR ZUR KINETISCHEN MESSUNG THERMISCHER REAKTIONEN IN DER GASPHASE	132
G	LITERATURVERZEICHNIS	177

Verzeichnis der Tabellen und Abbildungen

Tab.		Seite
1	Kinetische Daten der Umlagerung von Dispiro[2.0.2.4]deca-7,9-dien	16
2	Kinetischer Isotopieeffekt von Dispiro[2.0.2.4]deca-7,9-dien	17
3	Kinetische Daten der Umlagerung von Oktadeuteriodispiro[2.0.2.4]dispirodeca-7,9-dien	18
4	Kinetische Daten der Cope-Umlagerung von 3,3,4,4-Tetramethylhexadien-1,5 und 1,2-Bis-(4-methylencyclopropyl)ethan	24
5	Kinetische Daten der Umlagerung von "Diademan"	27
6	Kinetische Daten der Methylencyclopropanumlagerung von 2-Ethoxymethylencyclopropan	29
7	Kinetische Daten der Umlagerung von Bicyclo-[2.2.0]hexan-2,3-dispirocyclopropan	33
8	Kinetische Daten der Umlagerung von 2,2,3,3-Tetramethylbicyclo[2.2.0]hexan	34
9	UV-spektroskopische Daten einiger Cyclopentadienderivate	50
10	Kinetische Daten der Umlagerung von Spiro[3.4]-octa-5,7-dien	56
11	Kinetische Daten der Umlagerung von Spiro[2.4]hepta-4,6-dien	59
12	UV-spektroskopische Daten einiger Bicyclo[2.2.1]heptadienderivate	64
13	Reaktionen unter Katalyse von Gold, Silber, Palladium und Kupfer	74

Tab. :

		Seite
14	Relative Reaktionsgeschwindigkeiten von Rhodium-(I)-Katalysen	78
15	Rhodium-(I)-Katalyse an Verbindungen mit s-cis-fixierten Bicyclopropyleinheiten	80
16	Arbeitsbedingungen der Gasphasen-Kinetik	107

Abbildungen :

	Kinetische Diagramme	115
1a	Umlagerung von Dispiro[2.0.2.4]deca-7,9-dien	115
1b	Bildung von o-Ethylstyrol	116
1c	Bildung von Tetralin	117
2a	Umlagerung von d_8-Dispiro[2.0.2.4]deca-7,9-dien	115
2b	Bildung von d_8-o-Ethylstyrol	116
2c	Bildung von d_8-Tetralin	117
3	Umlagerung von Spiro[2.4]hepta-4,6-dien	118
4	Umlagerung von Spiro[3.4]octa-5,7-dien	118
5	Umlagerung von 3,3,4,4-Tetramethyl-hexadien-1,5	119
6	Umlagerung von 1,2-Bis-(4-methylencyclopropyl)ethan	119
7	Umlagerung von "Diademan"	120
8	Umlagerung von 2-Ethoxymethylencyclopropan	120
9	Umlagerung von Bicyclo[2.2.0]hexan-2,3-dispirocyclopropan	121
10	Umlagerung von 2,2,3,3-Tatramethylbicyclo[2.2.0]hexan	121

	NMR-Spektren	Seite
11	6-Bromspiro[3.4]oct-5-on-ethylenketal, Rohprodukt	122
12	Spiro[3.4]oct-6-en-5-on-ethylenketal	122
13	Spiro[3.4]oct-6-en-5-on	122
14	Spiro[3.4]oct-6-en-5-ol	123
15	5-Chlorspiro[3.4]oct-6-en und 7-Chlorspiro-[3.4]oct-5-en	123
16	Spiro[3.4]oct-5-en und Spiro[3.4]oct-6-en	123
17	7-Bromspiro[3.4]oct-5-en	124
18	Spiro[3.4]octa-5.7-dien	124
19	Dimeres von Spiro[3.4]octa-5,7-dien	124
20	Diels-Alder-Addukt von Spiro[3.4]octa-5,7-dien an Maleinsäureanhydrid	125
21	Thermolyseprodukte von Spiro[3.4]octa-5,7-dien	125
22	Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-5-on-7-spirocyclobutan	125
23	Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-7-spirocyclobutan	126
24	Bicyclo[2.2.1]heptan-7-spirocyclobutan	126
25	Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-7-spiro cyclo-butan	126
26	Gold-(I)-Komplex von "Snouten"	127
27	Gold-(I)-Komplex von "Basketen"	127
	IR-Spektren	128
28	Spiro[3.4]octa-5,7-dien	128
29	Dimeres Spiro[3.4]octa-5,7-dien	128

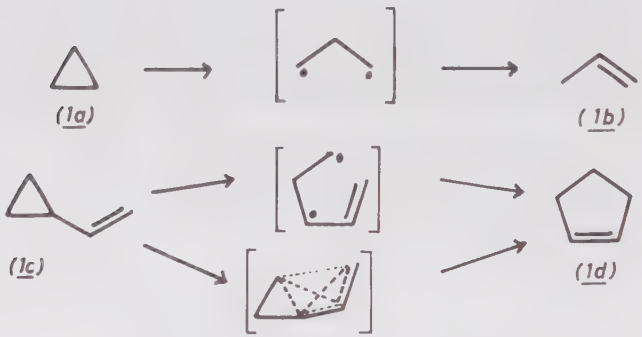
		Seite
30	Spiro[3.4]oct-6-en-5-on	128
31	Spiro[3.4]oct-6-en-5-ol	129
32	Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-5-on-7-spirocyclobutan	129
33	Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-7-spirocyclobutan	129
	Massenspektren	130
34	Spiro[3.4]octa-5,7-dien	130
35	Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-7-spirocyclobutan	130
	UV-Spektren	130
36	Spiro[3-4]oct-6-en-5-on	130
37	Spiro[3.4]octa-5,7-dien	131
38	Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-7-spirocyclobutan	131

A EINLEITUNG

Kohlenwasserstoffe, die als Strukturelement Drei- und Vierringe enthalten, weisen gegenüber den anderen Alicyclen außergewöhnliche Eigenschaften auf. Im Vergleich zu offenkettigen Verbindungen mit sp^3-hybridisierten C-Atomen sind in Kleinringverbindungen die Bindungswinkel stark verkleinert, woraus eine erhebliche Ringspannung resultiert [1].
Das Modell von Walsh [2] über die Bindungsverhältnisse und Elektronenverteilungen im Cyclopropanring macht dessen außergewöhnliches Verhalten verständlich. Für Cyclobutan existiert ein ähnliches Bindungsmodell [3], das auch für Vierringe ein besonderes Verhalten voraussagt, jedoch in geringerem Maß.

Insbesondere der Dreiring besitzt Eigenschaften, die denen einer Doppelbindung ähnlich sind und anhand von zahlreichen Beispielen chemisch und spektroskopisch nachgewiesen wurden [4, 5, 6].
Z. B. addieren gespannte Ringsysteme relativ leicht elektrophile Reagenzien wie Protonen oder niederwertige Übergangsmetallionen [7]. Der Dreiring kann ebenfalls ähnlich wie eine Doppelbindung mit α-ständigen p-Elektronenzentren in Wechselwirkung treten ; z. B. werden positive Ladungen durch einen benachbarten Dreiring erheblich stabilisiert, wenn das "quasi-π-Orbital" des Dreirings und das p-Orbital des Carbeniumions parallel zueinander stehen [8] (bisektierte Konformation).
Ebenso sollte die Wechselwirkung eines entsprechend angeordneten Radikal-p-Orbitals mit einem benachbarten Cyclopropanring möglich sein. Inwieweit daraus eine Radikalstabilisierung resultiert, konnte bisher nicht einwandfrei geklärt werden [9, 10].

Einerseits die stereoelektronischen Verhältnisse, andererseits die Ringspannung sind Ursachen für das besondere thermische Verhalten von Kleinringverbindungen. Aus Ringspannungsgründen verläuft bei 600°C die Thermolyse des Cyclopropans (1a) zum 1,3-Diradikal [11] achtmal so schnell wie die Zersetzung des Cyclopentans [12] zum 1,5-Diradikal ; die Aktivierungsenergien von 65 bzw. 68 kcal/mol sind mit radikalischen Reaktionen gut vereinbar. Die kinetische Untersuchung der Thermolyse des Vinylcyclopropans (1b) ergibt eine Aktivierungsenergie von nur 49 kcal/mol [13]. Diese niedrigere Energie-



schwelle kann einerseits als ein Zeichen für die Bildung eines allylstabilisierten Diradikals als Zwischenprodukt gewertet werden. Andererseits werden niedrige Aktivierungsenergien häufig als Hinweis auf konzertierte Reaktionsmechanismen gewertet, die nach den Regeln von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie [14] unter bestimmten Voraussetzungen möglich sind. Wenn die Vinylcyclopropanumlagerung als eine thermisch erlaubte [1,3]-sigmatrope Verschiebung verlaufen sollte, müßte sich für diesen $[\,2_s + 2_a\,]$-Prozess ein sterisch sehr anspruchs-

voller Übergangszustand einstellen ; trotzdem sprechen neuere Ergebnisse auch für diese Möglichkeit [15].

Das Divinylcyclopropan (1c) ist oberhalb von -40°C nicht darstellbar und lagert sofort in 1,4-Cycloheptadien (1f) um [16]; das Divinylcyclobutan (1g) ist etwas stabiler und isomerisiert bei 120°C zu Cyclooctadien-1,5 (1h) [17]. Mechanismen mit radikalischen Zwischenstufen sind bei diesen niedrigen Temperaturen sehr unwahrscheinlich, so daß für die Umlagerung nur eine konzertierte thermisch erlaubte sigmatrope [3,3']-Alkylverschiebung infrage kommt, die durch die freiwerdende Spannung der Kleinringe unterstützt wird.

(1e) (1f)

(1g) (1h)

Die genannten Beispiele zeigen, daß aus dem thermischen Verhalten gespannter Kleinringsysteme Aussagen über Umlagerungsmechanismen gemacht werden können, die von strukturellen und elektronischen Moleküleigenschaften bestimmt werden. Aus genauen Messungen von Aktivierungsparametern thermischer Umlagerungsreaktionen und aus dem Vergleich der kinetischen Daten strukturell verwandter Verbindungen lassen sich Rückschlüsse auf die Struktur, die Stabilisierung oder Destabilisierung von Übergangszuständen und reaktiven Zwischenstufen

(z. B. Radikale) ziehen.
Solche kinetischen Messungen sollten in der Gasphase durchgeführt werden, damit die zu untersuchenden Thermoreaktionen unkatalysiert und nach erster Ordnung ablaufen können, um eindeutig interpretierbare Daten zu erhalten.

Für die Untersuchung kinetischer Probleme in der Gasphase werden in der Literatur zahlreiche Reaktorsysteme verschiedener Art vorgeschlagen [18]. Die genauesten Ergebnisse erzielt man mit statischen Systemen, wie sie z. B. von Frey beschrieben und verwendet werden [19]. Die Reaktion läuft bei konstanten Volumen in einem thermostatierten, gerührten Gefäß ab; sie wird durch Analyse entnommener Proben verfolgt. Das Verhältnis von Volumen zu Wandfläche ist groß, so daß wandkatalytische Einflüsse kaum von Bedeutung sein können. Außerdem lassen sich Druckabhängigkeiten der kinetischen Parameter messen. Nachteilig erscheint, daß verhältnismäßig große Substanzmengen benötigt werden und Messungen an Reaktionen mit Halbwertzeiten unterhalb von 10 min schwierig sind, da die Aufwärm- und Abkühlzeiten in dieser Größenordnung liegen. Statische Reaktoren erfordern deshalb einen hohen Zeitaufwand für die Messungen.

In dieser Hinsicht bieten Strömungsmethoden Vorteile, da verläßliche Messungen bei Halbwertzeiten von einer Sekunde noch möglich sind. Gerührte Strömungsreaktoren, wie sie z. B. von Vedejs und Wu verwendet wurden [20], sollten sehr gute Temperaturhomogenität aufweisen und liefern selbst bei komplexen Reaktions-Zeitgesetzen leicht auswertbare Daten. Sie sind jedoch für Gasphasenreaktionen schwierig zu konstruieren, wenn man Wert auf geringen Substanzverbrauch legt.

Laminare Strömungsreaktoren vereinigen in sich die entscheidenden Vorteile, bei geringem Meßzeitaufwand mit sehr kleinen Substanzmengen auszukommen [21,22]. Dem Reaktionsgefäß des statischen Reaktors entspricht bei diesem Strömungssystem ein thermostatiertes Reaktorrohr, durch das die Probe mit einem inerten Trägergas hindurchgeleitet wird. Die Kontaktzeit im Rohr entspricht der Reaktionszeit im statischen Reaktor. Am Ende des Rohres steht die Probe sofort für die gaschromatographische Analyse zur Verfügung. Es ist vorteilhaft, die "schnelle" Analysenmethode durch Gaschromatographie mit einem ebenfalls schnell arbeitenden, laminaren Strömungsreaktorsystem zu verbinden. Dem laminaren Strömungsreaktor prinzipiell anhaftende systematische Fehlerquellen sind Temperaturinhomogenitäten, (sofern kein gerührtes Wärmeübertragungsmedium verwendet wird), axiale Diffusion im Reaktorrohr (Streuung in der Kontaktzeit) und die ungenaue Abgrenzung der tatsächlichen Reaktionszone (Temperatur- und Kontaktzeitfehler). Diese systematischen Fehler lassen sich durch geeignete Konstruktionsmerkmale [21] und richtig angepaßte Betriebsbedingungen [23] weitgehend zurückdrängen, z. B. durch lange, dünne Reaktorrohre und deren gut wärmeleitende Umgebung. Die einzelnen Probleme werden von Cramers umfassend abgehandelt [22].

Die genannten Überlegungen lassen die Konstruktion eines Systems für kinetische Messungen auf der Grundlage laminarer Strömungsreaktoren sinnvoll erscheinen, da gerade auf dem Gebiet der hochgespannten Kleinringverbindungen oftmals nur geringe Mengen der empfindlichen Substanzen rein zur Verfügung stehen. Außerdem sind gerade für empfindliche Verbindungen kurze Pyrolyse- und Analysenzeiten wünschenswert,

wie sie durch Kopplung der entsprechenden Geräte möglich werden. Als Vorbild für die Konstruktion einer geeigneten Meßapparatur kann ein Modell von Kwart dienen [21], das die Möglichkeit bietet, die Probe direkt aus einer gaschromatographischen Vortrennung dem Reaktor zuzuführen, um die bei empfindlichen Proben hinderliche Zwischenisolierung zu umgehen.

Kloosterziel und Mitarb. [24] gewannen mit Hilfe eines Strömungsmeßsystems die kinetischen Daten, um den Mechanismus der thermischen Isomerisierung von Spiro[2.4]hepta-4,6-dien (1) und Spiro[4.4]nona-6,8-dien (18) aufzuklären. Dabei stellte sich heraus, daß vorwiegend (1) über ein

(1)

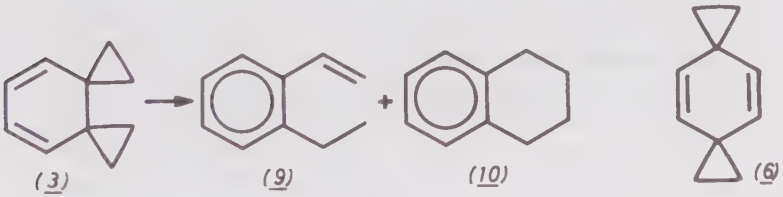
(2)

(18)

1,3-Diradikal isomerisiert, das aus der homolytischen Ringöffnung des Dreirings hervorgeht und durch das Pentadienylsystem im Fünfring stabilisiert wird. Außerdem entsteht ein Teil der Umlagerungsprodukte nach dem Mechanismus einer konzertierten sigmatropen 1,5-Alkylverschiebung [14].
Die Umlagerung des verwandten Spirononadiens (18) läuft offenbar ausschließlich nach diesen Synchronmechanismus ab. In diesem Zusammenhang wäre es interessant, wie sich das bislang unbekannte Spiro[3.4]octa-5,7-dien (2) thermisch verhält. Einerseits besitzt der Vierring eine ähnlich hohe Ringspannung wie der Dreiring, andererseits steht er seinem chemischen Verhalten dem Fünfring näher als der Dreiring.

Die kinetische Untersuchung der thermischen Isomerisierung von (2) dürfte der Klärung dienen, ob die Reaktion möglicherweise über eine radikalische Ringöffnung oder als eine konzertierte 1,5-Alkylverschiebung verläuft, für die Kloosterziel eine Aktivierungsenergie von 28 kcal/mol vorausgesagt hat [24].

Besonderes Interesse verdient (2) im Hinblick auf die elektronische Wechselwirkung zwischen den π-Orbitalen der Doppelbindungen und den "quasi-π-" Orbitalen des Cyclobutanrings. Wie aus dem Bindungsmodell [3] für den Vierring abzuleiten ist, stehen die Vinylcyclobutaneinheiten von (2) in der idealen s-trans-Konformation. Wenn überhaupt elektronische Wechselwirkungen auftreten, sollten sie photoelektronenspektroskopisch an (2) nachweisbar sein. Das verwandte Spiroheptadien (1) wurde in dieser Hinsicht bereits intensiv untersucht und zeigt deutliche elektronische Effekte zwischen dem Dreiring und dem Diensystem [18,25].



(3) (9) (10) (6)

Die beiden verwandten Dispirodecadiene (3) [26] und (6) [27] enthalten s-trans-fixierte Vinylcyclopropaneinheiten, (3) außerdem eine Bicyclopropyleinheit in s-cis-Konfiguration; in diesen Molekülen wurden ebenfalls elektronische Wechselwirkungen zwischen Dreiringen und Doppelbindungen nachgewiesen [26,28]. Möglicherweise sind diese elektronischen Effekte verantwortlich für die niedrige Temperatur (120°C),

bei der (3) zu o-Ethylstyrol (9) und Tetralin (10) isomerisiert [26]. Der Bildung von Tetralin aus (3) entspricht die thermische Isomerisierung des unsubstituierten Bicyclopropyls zu Cyclohexen, die jedoch erst bei Temperaturen von über 400°C über diradikalische Zwischenstufen abläuft [19]. Neben einem solchen mehrstufigen Mechanismus ist für die Isomerisierung von (3) auch ein orbitalsymmetrieerlaubter Synchronmechanismus [14] denkbar ; denn in der Regel werden für konzertierte Reaktionen niedrigere Aktivierungsenergien beobachtet, als für Reaktionen über Radikale. Auch die Molekülgeometrie mit s-cis-fixierter Bicyclopropyleinheit sollte einen Synchronprozess begünstigen. Spiroheptadien (1) ist ein Beispiel dafür, daß beide Umlagerungsmechanismen möglich sind [24].

Die Aktivierungsparameter für die Umlagerung von (3), insbesondere für beide Teilreaktionen zu (9) und (10) und im Vergleich zu den entsprechenden Daten des an den Dreiringen perdeuterierten Dispirodecadiens (3a) lassen nähere Aufschlüsse über den Mechanismus erwarten.

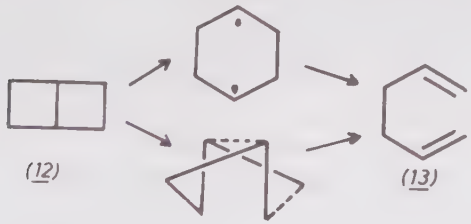
Ein besonders interessantes Verhalten zeigen Moleküle, in denen drei Cyclopropanringe in s-cis-Konformation cyclisch miteinander verknüpft sind. Derartige Moleküle sind formal vom Benzol abgeleitet und als " Trishomobenzole " bezeichnet. Prinzbach und Stusche fanden, daß substituierte Hetero-cis-Trishomobenzole (12) bei relativ niedrigen Temperaturen (90°C) in substituierte all-cis-Heterocyclononatriene (13) umlagerten [29, 30]. Das Hexacyclo[4. 4. 0. $0^{2,4}$. $0^{3,9}$. $0^{5,7}$. $0^{8,10}$]-decan (4) (" Diademan ") [31] stellt ein überbrücktes cis-Trishomobenzol dar und lagert thermisch ähnlich leicht in das

überbrückte all-cis-Cyclononatrien "Triquinacen" (11) um.

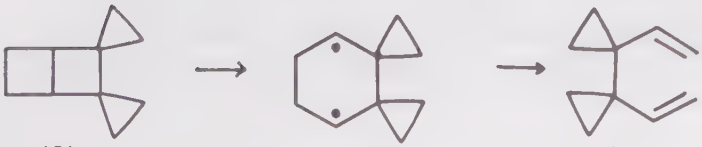
(4) (11)

Für eine derartig leicht ablaufende Öffnung von drei Cyclopropanringen ist ein Synchronmechanismus wahrscheinlich, der durch die elektronische Wechselwirkung der dazu optimal angeordneten Dreiringe und durch Ringspannungseffekte unterstützt werden sollte. Die Vermutung, daß die Reaktion als eine orbitalsymmetrie-erlaubte $[\sigma 2_s + \sigma 2_s + \sigma 2_s]$-Cycloreversion [14] abläuft, kann durch Messung der Thermolyse-Kinetik dieser Umlagerung erhärtet werden.

Interessante mechanistische Aspekte eröffnet die thermische Isomerisierung von Derivaten des Bicyclo[2.2.0]hexans (12) zu 1,5-Hexadienen (13), die mit Aktivierungsenergien um 35 kcal/mol ablaufen. Paquette interpretierte stereochemische



(12) (13)



(5) (7)

Ergebnisse der Thermolyse von Bicyclohexandicarbonsäureestern in der Weise, daß der Bicyclus zunächst zum Cyclohexan-1,4-Diradikal geöffnet wird und in einem weiteren Schritt verschiedene 1,5-Hexadiendicarbonsäureester liefert, die sich über Cope-Umlagerungen ineinander umwandeln [31].

Goldstein und Benzon zeigten wiederum anhand stereospezifischer Umlagerungen deuteriummarkierte Bicyclohexane, daß auch ein Synchronprozess für die Umlagerung diskutiert werden muß [32]. Dabei würde es sich um die thermisch erlaubte [$\sigma^2_s + \sigma^2_a$]-Cycloreversion [14] eines Cyclobutanrings in (12) zu den zwei Ethyleneinheiten in (13) handeln, deren Übergangszustand jedoch sterisch außerordentlich anspruchsvoll wäre. Kinetische Messungen der thermischen Umlagerung von Bicyclo[2.2.0]hexan-2,3-dispirocyclopropan (5) könnten nähere Aussagen zum Umlagerungsmechanismus liefern. Beim Weg über das 1,4-Diradikal stehen die Orbitale der Radikalelektronen in einer Anordnung, die eine optimale Wechselwirkung zwischen beiden ermöglichen sollte. Die Ringspannung im Bicyclus dürfte durch die zwei Spirocyclopropanringe kaum erhöht werden [33], so daß im Falle einer Radikalstabilisierung durch α-Cyclopropylgruppen die homolytische Öffnung des Bicyclus in (5) leichter erfolgen sollte als in (12).

Ziel dieser Arbeit war es, die kinetischen Daten der thermischen Umlagerungsreaktionen neuer gespannter Kleinringkohlenwasserstoffe mit sterisch einheitlich fixierten Strukturelementen in der Gasphase zu messen; zu diesem Zweck sollte eine geeignete Apparatur konstruiert werden. Insbeson-

dere sollte in diesem Zusammenhang das bislang unbekannte Spiro[3.4]octa-5,7-dien (2) synthetisiert werden, da die Kinetik der thermischen Isomerisierung von (2) weitere Aussagen zur Frage der Konkurrenz von radikalischen und konzertierten Reaktionsmechanismen verspricht. Aufgrund der idealen Molekülgeometrie von (2) werden aus dessen Photoelektronenspektrum wesentliche Erkenntnisse über Wechselwirkungen zwischen Cyclobutanringen und Doppelbindungen erwartet.

B Allgemeiner Teil

1. Kinetische Messungen thermischer Umlagerungen in der Gasphase

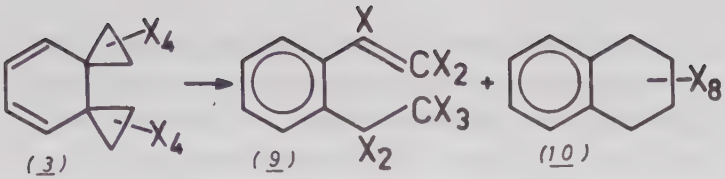
Für die kinetischen Untersuchungen in der Gasphase wurde ein Strömungssystem verwendet, das nach geeigneten Vorbildern [21,22] entworfen und konstruiert wurde (vgl. Kap. F). Die Anlage besteht im wesentlichen aus einem thermostatierten Reaktor in Form eines langen, spiralig aufgewickelten, dünnen Glasrohres (etwa 1000 x 2 mm), durch das die gasförmige Probe mit Helium hindurchgeleitet und zur Reaktion gebracht wird. Die Probenzuführung kann über den Ausgang eines vorgeschalteten Gaschromatographen erfolgen, so daß mit Hilfe eines Umschaltventils die gewünschte Komponente gleich gasförmig in den Reaktor strömen kann; bei sehr empfindlichen Verbindungen wird dadurch die störende Zwischenisolierung vermieden. Andernfalls injiziert man die gelöste Probe in einen Verdampferblock vor dem Reaktoreingang. Die Produktanalyse geschieht durch einen analytischen Gaschromatographen, der an den Ausgang des Reaktors angeschlossen ist. Ein

wesentliches Merkmal der Apparatur ist die unabhängige Gasversorgung des Reaktors und der beiden Gaschromatographen. Sie ermöglicht optimale Trennbedingungen, während die Kontaktzeit durch den Reaktorgasstrom in weiten Grenzen beliebig variiert werden kann.

Den Meßproben wurde ein inerter Kohlenwasserstoff als innerer Standard beigemischt, dessen Peakfläche im analytischen Gaschromatogramm als Bezugsgröße diente ; damit vereinfachte sich die Auswertung, denn die relativen Empfindlichkeitsfaktoren des Detektors im analytischen Gaschromatographen brauchten nicht gemessen zu werden. Wenn, wie z. B. bei Dispirodecadien (3), Zunahmegeschwindigkeiten von Produkten gemessen werden oder wenn bei Verwendung eines vorgeschalteten Gaschromatographen kein Standard verwendet werden konnte, war die Messung der Faktoren nötig.

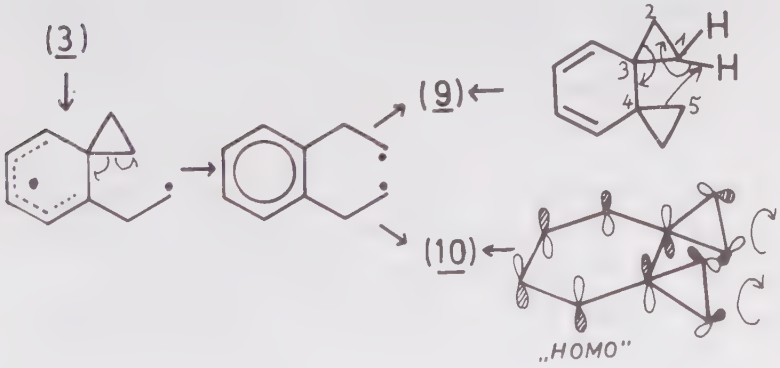
1.1 Thermolyse von Dispiro[2.0.2.4]deca-7,9-dien (3)

Oberhalb von 120°C lagert Dispirodecadien (3) relativ schnell in o-Ethylstyrol (9) und Tetralin (10) um[26]. Diese Umlagerung wurde mit der Strömungsapparatur für Gasphasenkinetik im Temperaturbereich von 176 – 224°C quantitativ verfolgt. Nicht nur die Abnahme des Startmaterials (3), sondern auch die Zunahmegeschwindigkeiten der Produkte (9) und (10) wurden einzeln gemessen. Man erhielt jeweils Zeitgesetze erster Ordnung ; die Auftragungen von ln(k) gegen 1/T ergaben Geraden (vgl. Abb. 1a, 1b, 1c), aus denen die Aktivierungsparameter der Gesamt- und der Teilreaktionen mit der Methode der kleinsten Fehlerquadratsummen gewonnen werden



(3, 9, 10): X = H
(3a, 9a, 10a): X = D

(vgl. Tab. 1) . Bei 176°C betrug die Produktzusammensetzung 72.6% an (9) und 27.4% an (10), bei 224°C stieg der Anteil von (10) auf 27.8%. Eine ähnliche Zusammensetzung wurde bei einer qualitativen Gasphasenpyrolyse im Vakuum bei 400°C erhalten [26]. Bei diesen geringen Unterschieden zwischen (9) und (10) sind im Rahmen der Fehlergrenzen für beide Teilreaktionen kaum verschiedene Aktivierungsenergieen zu erwarten. Eine Tendenz ist jedoch erkennbar, denn die Bildung von (10) erfolgt mit einer Aktivierungsenergie von 36.0 kcal/mol, die Bildung von (9) mit 35.1 kcal/mol) (Gesamtreaktion : 35.5 kcal/mol) .



Für die Umlagerung sind verschiedene Mechanismen zu diskutieren. Entsprechend der Umlagerung des Bicyclopropyls in Cyclohexen, die über diradikalische Zwischenstufen verläuft [19], wurde die homolytische Öffnung eines Dreirings in (3) zu einem 1,3-Diradikal führen. Wegen des Gewinns an Aromatisierungsenergie wird sich dann leicht auch der zweite Dreiring öffnen, wodurch ein 1,6-Diradikal entsteht, das Zwischenstufe für (9) und (10) sein kann. In diesem Fall würde man sehr ähnliche Aktivierungsenergien für beide Teilreaktionen erwarten, so wie sie auch gefunden wurden.
Eine intramolekulare Wasserstoffabstraktion, die einer intramolekularen Disproportionierung entspricht, ergäbe (9), während ein Ringschluß des 1,6-Diradikals zu (10) führen würde. Derartige Parallelreaktionen von 1,6-Diradikalen wurden auch an anderen Systemen beobachtet [31].

Für eine Reaktion über radikalische Zwischenstufen liegen jedoch die beobachteten Aktivierungsenergien überraschend niedrig. Die homolytische Öffnung eines Dreirings in (3) sollte eine ähnliche Aktivierungsenergie erfordern wie im Spiroheptadien (1), dessen Isomerisierung über ein ähnlich stabilisiertes Pentadienyl-Diradikal verläuft, jedoch bei wesentlich höheren Temperaturen (350-400°C) und einer Aktivierungsenergie von 47.1 kcal/mol [24].

Man kann andererseits für die thermischen Umlagerungen von (3) auch Synchronmechanismen in Betracht ziehen. Die Bildung von (9) wäre als eine 1,5-Wasserstoffverschiebung [14] an einem Bishomobutadiensystem (Bicyclopropylgruppe) aufzufassen, während die Bildung von (10) analog zur konzertierten

Isomerisierung von o-Chinodimethan zu Benzocyclobuten durch einen orbitalsymmetrie-erlaubten konrotatorischen elektrocyclischen Ringschluß [14] der Bishomobutadieneinheit erklärt werden könnte. Die sterischen Voraussetzungen für beide Synchronprozesse sind durch die s-cis-Anordnung der Bicyclopropyleinheit gut erfüllt. Möglicherweise ist dies der Grund für die relativ stark positiven Aktivierungsentropiewerte (6,4-7,4 cal/grad • mol), denn die notwendige Konformation des cyclischen Übergangszustandes ist im Ausgangsmaterial bereits ideal vorgebildet. Die Entropiewerte sind jedoch auch mit homolytischen Ringöffnungen vereinbar, wenn diese den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellen. Cyclopropan [11] und Bicyclopropyl [19] thermolysieren radikalisch mit Aktivierungsentropien von 6 bzw. 9 cal/mol • grad, während für die homolytische Ringöffnungsreaktion im Spiroheptadien (1) 3 cal/grad • mol [14] gefunden wird. Da die Dissoziation zum 1,3-Diradikal im Falle einer mehrstufigen Isomerisierung von (3) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sein sollte, wäre diese Öffnung zum gemeinsamen Zwischenprodukt für (9) und (10) bestimmend für die Aktivierungsentropien sowohl der Gesamt- als auch beider Teilreaktionen, die dann etwa gleich sein sollten. Auch für den Fall, daß (9) und (10) nach verschiedenen Mechanismen gebildet werden, können demnach die Entropiewerte der Teilreaktionen sehr ähnlich sein. Leider sind die gemessenen Werte mit zu großen Fehlern behaftet (vgl. Tab. 1, 3), so daß ihre Unterschiede im Hinblick auf verschiedene Umlagerungsmechanismen nicht sinnvoll diskutiert werden können.

Tab. 1 : Kinetische Daten der Isomerisierung von (3)

H-DISPIRODECADIEN 6-ML-GLASREAKTOR

TEMP.(GRAD K)	TEMP.(GRAD C)	GESCHW.KONST.(PRO SEC)
448.9	175.7	.377-02 +- .16-03
458.6	185.4	.871-02 +- .29-03
468.1	194.9	.190-01 +- .52-03
477.9	204.7	.412-01 +- .74-03
487.6	214.4	.879-01 +- .11-02
496.9	223.7	.177+00 +- .36-02

ARRHENIUS-AKTIVIERUNGSENERGIE (KCAL/MOL): 35.47 +- .50
AKTIVIERUNGSENTHALPIE BEI 25 GRAD C (KCAL/MOL): 34.88 +- .50
AKTIVIERUNGSENTROPIE BEI 25 GRAD C (CAL/MOL*GRAD): 7.40 +- .54
LOG(KO): 14.85 +- .23
PRAEEXPONENTIELLER FAKTOR KO (PRO SEC): .701+15
GESCHWINDIGKEITSKONSTANTE BEI 25 GRAD C (PRO SEC): .672-11
FREIE AKTIV.-ENTHALPIE BEI 25 GRAD C (KCAL/MOL): 32.67 +- .50

H-O-AETHYLSTYROL (DISPIRODECADIEN) 6-ML-GLASREAKTOR

TEMP.(GRAD K)	TEMP.(GRAD C)	GESCHW.KONST.(PRO SEC)
448.9	175.7	.354-02 +- .40-03
458.6	185.4	.804-02 +- .53-03
468.1	194.9	.169-01 +- .11-02
477.9	204.7	.371-01 +- .21-02
487.6	214.4	.791-01 +- .30-02
496.9	223.7	.160+00 +- .40-02

ARRHENIUS-AKTIVIERUNGSENERGIE (KCAL/MOL): 35.12 +- .87
AKTIVIERUNGSENTHALPIE BEI 25 GRAD C (KCAL/MOL): 34.53 +- .87
AKTIVIERUNGSENTROPIE BEI 25 GRAD C (CAL/MOL*GRAD): 6.47 +- .93
LOG(KO): 14.64 +- .40
PRAEEXPONENTIELLER FAKTOR KO (PRO SEC): .439+15
GESCHWINDIGKEITSKONSTANTE BEI 25 GRAD C (PRO SEC): .760-11
FREIE AKTIV.-ENTHALPIE BEI 25 GRAD C (KCAL/MOL): 32.60 +- .87

H-TETRALIN (DISPIRODECADIEN) 6-ML-GLASREAKTOR

TEMP.(GRAD K)	TEMP.(GRAD C)	GESCHW.KONST.(PRO SEC)
448.9	175.7	.140-02 +- .23-03
458.6	185.4	.290-02 +- .28-03
468.1	194.9	.624-02 +- .56-03
477.9	204.7	.144-01 +- .12-02
487.6	214.4	.323-01 +- .98-03
496.9	223.7	.666-01 +- .21-02

ARRHENIUS-AKTIVIERUNGSENERGIE (KCAL/MOL): 35.99 +- 1.15
AKTIVIERUNGSENTHALPIE BEI 25 GRAD C (KCAL/MOL): 35.40 +- 1.15
AKTIVIERUNGSENTROPIE BEI 25 GRAD C (CAL/MOL*GRAD): 6.44 +- 1.23
LOG(KO): 14.64 +- .53
PRAEEXPONENTIELLER FAKTOR KO (PRO SEC): .432+15
GESCHWINDIGKEITSKONSTANTE BEI 25 GRAD C (PRO SEC): .172-11
FREIE AKTIV.-ENTHALPIE BEI 25 GRAD C (KCAL/MOL): 33.48 +- 1.15

Im Falle einer konzertierten Bildung von (9) wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch eine Wasserstoffübertragung bestimmt ; dann sollte diese Teilreaktion einen kinetischen Isotopieeffekt aufweisen. Um ihn zu bestimmen, wurde die Umlagerung des an den Dreiringen perdeuterierten d_8-Dispirodecadiens (3a) in d_8-o-Ethylstyrol (9a) und d_8-Tetralin (10a) im gleichen Temperaturbereich wie (3) in der Gasphase quantitativ untersucht ; das Produktgemisch enthielt 69% (9a) und 31% (10a). Auch diese Reaktionen verliefen nach erster Ordnung und lieferten lineare Zusammenhänge zwischen ln(k) und 1/T (vgl. Abb. 2a, 2b, 2c). Die Aktivierungsparameter zeigen im Vergleich zu den jenigen von (3) keine weiteren Besonderheiten. Obwohl die Aktivierungsenergien der Gesamtreaktion und der Bildung von (9a) um 0,3 - 0,4 kcal/mol höher gemessen wurden als bei den undeuterierten Vergleichsverbindungen, sind die Unterschiede nicht unbedingt signifikant, weil sie in die Grenzen der Meßfehler fallen (vgl. Tab. 3). Aus den Aktivierungsgrößen der Umlagerungen von (3) und (3a) wurden für verschiedene Temperaturen Geschwindigkeitskonstanten errechnet, aus denen sich die kinetischen Isotopieeffekte k_H/k_D ergaben (vgl. Tab. 2). Da die Messungen der Geschwindigkeitskonstanten

Tab. 2 : Kinetische Isotopieeffekte k_H/k_D der Thermolyse von (3)

Temperatur	175°C	200°C	225°C
Gesamtreaktion	1,35	1,32	1,29
Bildung von o-Ethylstyrol	1,43	1,41	1,39
Bildung von Tetralin	1,14	1,18	1,22

Tab. 3 : Kinetische Daten der Isomerisierung von (3a), deuteriert

DISPIRODECADIEN-D8 6-ML-GLASREAKTOR

TEMP.(GRAD K)	TEMP.(GRAD C)	GESCHW.KONST.(PRO SEC)
449.7	176.5	.306-02 +- .29-03
459.4	186.2	.687-02 +- .25-03
468.9	195.7	.154-01 +- .47-03
478.7	205.5	.335-01 +- .75-03
488.5	215.3	.724-01 +- .13-02
497.8	224.6	.147+00 +- .17-02

ARRHENIUS-AKTIVIERUNGSENERGIE (KCAL/MOL): 35.88 +- .60
AKTIVIERUNGSENTHALPIE BEI 25 GRAD C (KCAL/MOL): 35.29 +- .60
AKTIVIERUNGSENTROPIE BEI 25 GRAD C (CAL/MOL*GRAD): 7.72 +- .64
LOG(KO): 14.92 +- .28
PRAEEXPONENTIELLER FAKTOR KO (PRO SEC): .822+15
GESCHWINDIGKEITSKONSTANTE BEI 25 GRAD C (PRO SEC): .397-11
FREIE AKTIV.-ENTHALPIE BEI 25 GRAD C (KCAL/MOL): 32.99 +- .60

O-AETHYLSTYROL-D8 (DISPIRODECADIEN) 6-ML-GLASREAKTOR

TEMP.(GRAD K)	TEMP.(GRAD C)	GESCHW.KONST.(PRO SEC)
449.7	176.5	.258-02 +- .17-03
459.4	186.2	.610-02 +- .38-03
468.9	195.7	.133-01 +- .94-03
478.7	205.5	.283-01 +- .11-02
488.5	215.3	.598-01 +- .21-02
497.8	224.6	.122+00 +- .43-02

ARRHENIUS-AKTIVIERUNGSENERGIE (KCAL/MOL): 35.42 +- .76
AKTIVIERUNGSENTHALPIE BEI 25 GRAD C (KCAL/MOL): 34.83 +- .76
AKTIVIERUNGSENTROPIE BEI 25 GRAD C (CAL/MOL*GRAD): 6.43 +- .81
LOG(KO): 14.63 +- .35
PRAEEXPONENTIELLER FAKTOR KO (PRO SEC): .429+15
GESCHWINDIGKEITSKONSTANTE BEI 25 GRAD C (PRO SEC): .448-11
FREIE AKTIV.-ENTHALPIE BEI 25 GRAD C (KCAL/MOL): 32.92 +- .76

TETRALIN-D8 (DISPIRODECADIEN) 6-ML-GLASREAKTOR

TEMP.(GRAD K)	TEMP.(GRAD C)	GESCHW.KONST.(PRO SEC)
449.7	176.5	.130-02 +- .14-03
459.4	186.2	.275-02 +- .25-03
468.9	195.7	.581-02 +- .34-03
478.7	205.5	.130-01 +- .86-03
488.5	215.3	.281-01 +- .15-02
497.8	224.6	.592-01 +- .31-02

ARRHENIUS-AKTIVIERUNGSENERGIE (KCAL/MOL): 35.39 +- 1.01
AKTIVIERUNGSENTHALPIE BEI 25 GRAD C (KCAL/MOL): 34.80 +- 1.01
AKTIVIERUNGSENTROPIE BEI 25 GRAD C (CAL/MOL*GRAD): 4.84 +- 1.07
LOG(KO): 14.29 +- .47
PRAEEXPONENTIELLER FAKTOR KO (PRO SEC): .193+15
GESCHWINDIGKEITSKONSTANTE BEI 25 GRAD C (PRO SEC): .214-11
FREIE AKTIV.-ENTHALPIE BEI 25 GRAD C (KCAL/MOL): 33.35 +- 1.01

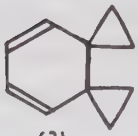
mit Fehlern von etwa 2,5% bei (3) und (3a), 4% bei (9) und (9a) und 6% bei (10) und (10a) behaftet sind, ergeben sich für die Isotopieeffekte im Mittel Fehler von 5, 8 und 12%, so daß nur ihre Größenordnung beachtet werden sollte. Die Werte sind temperaturabhängig, da alle Teilreaktionen geringfügig unterschiedliche Aktivierungsdaten haben. Bei der Bildung von Tetralin (10) handelt es sich ohne Zweifel um einen sekundären Isotopieeffekt, für den eine Größenordnung von 1,10 erwartet wird [34]. Der Effekt, der für die Bildung von o-Ethylstyrol gemessen wurde, liegt mit 1,4 deutlich höher. Dieser Wert wäre allerdings für einen primären Isotopieeffekt überraschend klein, kleiner als er normalerweise bei einer sigmatropen 1,5-Wasserstoffverschiebung gefunden wird [35].

Ohne Kenntnis der Stereochemie dieser Umlagerungsreaktionen läßt sich bisher keine Entscheidung treffen, ob es sich dabei überhaupt um Synchronprozesse handeln kann. Für solche stereochemischen Untersuchungen hat die Messung der Gasphasen-Kinetik jedoch die nötigen Voraussetzungen geschaffen; denn auf diese Weise konnte sichergestellt werden, daß die Umlagerung unkatalysiert und nach erster Ordnung abläuft. Frühere kinetische Messungen in einer Lösung von Hexachlorbutadien [26] sind möglicherweise durch säurekatalytische Reaktionseinflüsse verfälscht, da dort im Vergleich zu den Ergebnissen in der Gasphase ein höherer Anteil an o-Ethylstyrol beobachtet wurde.

1.2 Dispiro[2.2.2.2]deca-4,9-dien (4) [27]

Ähnlich wie Dispiro[2.0.2.4]deca-7,9-dien (3) ist auch Dispiro-

[2.2.2.2]deca-4,9-dien (6) eine interessante Verbindung zum Studium der Wechselwirkungseffekte zwischen Doppel-



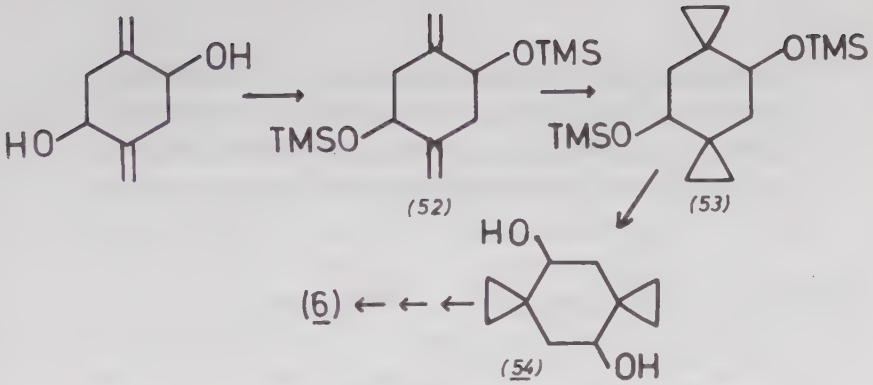
(3)

(6)

bindungen und Dreiringen, da die im Molekül enthaltenen Vinylcyclopropaneinheiten genau wie in (3) in der günstigen s-trans-Konformation fixiert sind.

Die von Nishida beschriebene Darstellung von (6) [27], konnte im Schritt der Cyclopropanierung bedeutend verbessert werden.

Während Nishida für die direkte Cyclopropanierung von 2,5-Dimethylencyclohexandiol-1,4 [36] zum Dispirodecandiol eine Ausbeute von 59% berichtet, stellte es sich als günstiger heraus, zunächst den Bis-Trimethylsilylether (52) darzustellen [37]. (52) ließ sich nach der Methode von Conia [38] mit Silber-dotiertem Zink und Methylenjodid zu (53) cyclopropanieren, das nach Methanolyse Dispirodecandiol (54) in 75% Gesamtausbeute ergab. (6) wurde daraus nach der Vorschrift von Nishida über das Tosylhydrazon des Dispirodecandions dargestellt.

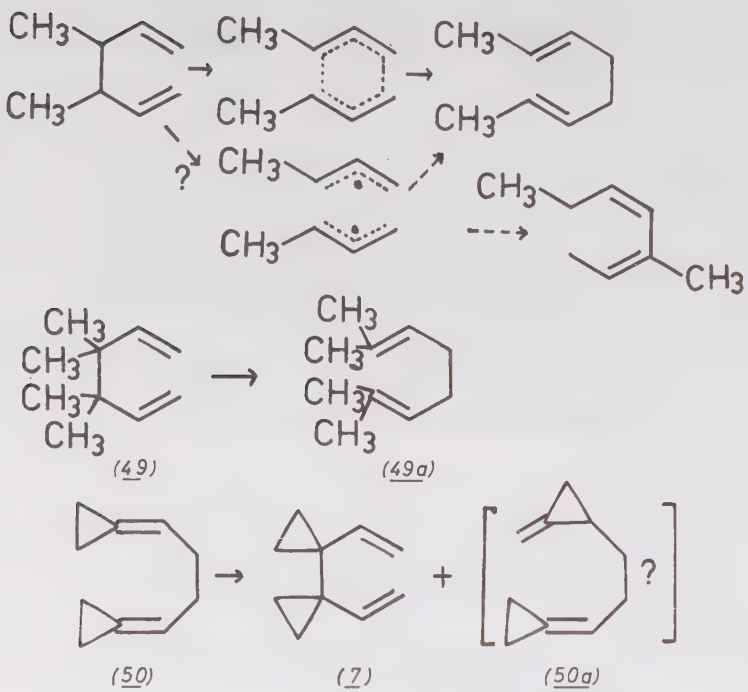


Das Photoelektronenspektrum von (4) bestätigt eine deutliche elektronische Wechselwirkung der nichtkonjugierten Doppelbindungen über die Cyclopropanringe [28] ; Hinweise auf eine cyclische Delokalisierung fehlen [27]. Die Thermolyse von (4) ist bisher nur qualitativ untersucht worden. (4) liefert bei 160°C mit einer Halbwertszeit von 1 h neben polymerem Material 75% p-Diethylbenzol [27]. Eine Untersuchung der Thermolyse-Kinetik in der Gasphase steht noch aus.

1.3 Cope-Umlagerung von 3,3,4,4-Tetramethylhexadien-1,5 (49) und Bis-1,2-(4-Methylencyclopropyl)ethan (50) [40]

In offenkettigen 1,5-Hexadienderivaten (Biallylsysteme) wird eine Valenzisomerisierung beobachtet, die als "Cope" - oder "Claisen"-Umlagerung bezeichnet wird. Formal dissoziert die Beiallylgruppierung in der Mitte in zwei einzelne Allyleinheiten, die sich nach Doppelbindungsisomerisierung intramolekular an den zuvor freien Enden wieder vereinigen. Die beobachteten niedrigen

Aktivierungsenergien dieser Umlagerung (23 - 36 kcal/mol) [41] und stereochemische Befunde z. B. an Dimethylhexadienen [42] lassen für den Mechanismus im Temperaturbereich von 100-200 °C) mit großer Wahrscheinlichkeit eine konzertierte,



(49) (49a)

(50) (7) (50a)

sigmatrope [3, 3']-Alkylverschiebung [14] mit cyclischen Übergangszustand vermuten. Neuere Untersuchungen an deuterierten 1, 5-Hexadienen deckten eine weitere degenerierte Umlagerung auf, die bei höheren Temperaturen (250 - 300 °C) und weniger stereospezifisch abläuft. Für diese Reaktion, die Aktivierungsenergien von etwa

45 kcal/mol aufweist, werden konzertierte sigmatrope [1,3]- und [3,3']-Alkylverschiebungen vorgeschlagen [116]. Trotzdem sind Dissoziations-Rekombinations-Mechanismen hierbei nicht ausgeschlossen, da die Aktivierungsentropie der Hochtemperaturreaktion ähnlich wie bei anderen homolytischen Spaltungen nahe 0 cal/grad · mol liegt, während für cyclische Übergangszustände von [1,3]-Verschiebungen Werte von -16 cal/grad · mol berechnet wurden [43]; außerdem weisen Kreuzungsexperimente oberhalb von 360°C auf intermolekulare Reaktionen hin [44].

Die kinetische Untersuchung der Cope-Umlagerung von (49) und (50) in der Strömungsapparatur ergab ein Zeitgesetz erster Ordnung und einen linearen Zusammenhang von ln(k) und 1/T (vgl. Abb. 5,6), aus denen die Aktivierungsparameter gewonnen wurden (vgl. Tab. 4). Aus (49) entsteht mit einer Aktivierungsenergie von 33.3 kcal/mol 2,7-Dimethyloctadien-2,6 (49a) das im Vergleich zu (49) thermodynamisch stabiler ist, weil es die höhersubstituierten Ethyleneinheiten enthält. Im Falle von (50) verläuft die Reaktion jedoch umgekehrt zum 1,1'-Divinylbicyclopropyl (7), und weist mit 26.2 kcal/mol eine viel geringere Aktivierungsenergie auf als (49). Für die Unterschiede in den Reaktionsrichtungen und den Aktivierungsenergieen dürften die unterschiedlichen relativen thermodynamischen Stabilitäten von (49) und (49a) sowie (50) und (7) verantwortlich sein. Offenbar ist der Verlust an Ringspannung der Methylencyclopropangruppen in (50) größer als die Abstoßungseffekte der benachbarten Cyclopropangruppen und Vinyleinheiten in (7) und der Energiedifferenz zwischen zwei mono- und zwei trisubstituierten Ethaneinheiten.

Beide Reaktionen weisen negative Aktivierungsentropien auf, wie sie für Cope-Umlagerungen in offenkettigen Systemen allgemein beobachtet werden [45], denn im Übergangszustand sind innere Rotationsfreiheitsgrade stark eingeschränkt :

Tab. 4 : Kinetische Daten der Cope-Umlagerung von (49) und (50)

3,3,4,4,-TETRAMETHYLHEXADIEN-1,5 6-ML-GLASREAKTOR

TEMP.(GRAD K)	TEMP.(GRAD C)	GESCHW.KONST.(PRO SEC)
477.9	204.7	.238-02 +- .22-03
487.6	214.4	.474-02 +- .34-03
497.2	224.0	.964-02 +- .87-03
506.9	233.7	.168-01 +- .14-02
516.5	243.3	.323-01 +- .23-02
526.1	252.9	.607-01 +- .43-02

ARRHENIUS-AKTIVIERUNGSENERGIE (KCAL/MOL): 33.33 +- 1.21
AKTIVIERUNGSENTHALPIE BEI 25 GRAD C (KCAL/MOL): 32.74 +- 1.21
AKTIVIERUNGSENTROPIE BEI 25 GRAD C (CAL/MOL*GRAD): -2.78 +- 1.21
LOG(KO): 12.62 +- .53
PRAEEXPONENTIELLER FAKTOR KO (PRO SEC): .416+13
GESCHWINDIGKEITSKONSTANTE BEI 25 GRAD C (PRO SEC): .149-11
FREIE AKTIV.-ENTHALPIE BEI 25 GRAD C (KCAL/MOL): 33.57 +- 1.21

1,2-BIS-(METHYLENCYCLOPROPAN)AETHAN 6-ML-GLASREAKTOR

TEMP.(GRAD K)	TEMP.(GRAD C)	GESCHW.KONST.(PRO SEC)
483.6	210.4	.500-02 +- .20-03
493.4	220.2	.895-02 +- .37-03
503.0	229.8	.147-01 +- .81-03
512.4	239.2	.237-01 +- .39-03
522.3	249.1	.380-01 +- .16-02
531.9	258.7	.610-01 +- .19-02

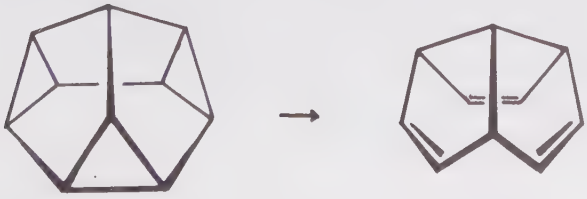
ARRHENIUS-AKTIVIERUNGSENERGIE (KCAL/MOL): 26.24 +- .62
AKTIVIERUNGSENTHALPIE BEI 25 GRAD C (KCAL/MOL): 25.65 +- .62
AKTIVIERUNGSENTROPIE BEI 25 GRAD C (CAL/MOL*GRAD):-16.74 +- .62
LOG(KO): 9.57 +- .27
PRAEEXPONENTIELLER FAKTOR KO (PRO SEC): .370+10
GESCHWINDIGKEITSKONSTANTE BEI 25 GRAD C (PRO.SEC): .209-09
FREIE AKTIV.-ENTHALPIE BEI 25 GRAD C (KCAL/MOL): 30.64 +- .62

Die Moleküle werden aus thermodynamischen Gründen eine Konformation anstreben, in der Wechselwirkungseffekte zwischen nicht

verbundenen Atomen möglichst gering, und damit die Abstände zwischen ihnen möglichst groß sind. Der cyclische Übergangszustand für die Umlagerung stellt jedoch hohe sterische Anforderungen an die Konformation des Moleküls, die durch die statistischen Molekülbewegungen nur dementsprechend selten erreicht wird. Da die einzelnen Rotameren bezüglich der hexasubstituierten zentralen Ethaneinheit von (49) wesentlich kleinere Energieunterschiede aufweisen sollten als diejenigen der disubstituierten Einheit in (50), sollte (50) bevorzugt in einer Konformation vorliegen, in der alle C-Atome der Molekülkette antiperiplanar angeordnet sind. Das würde die wesentlich stärker negative Aktivierungsentropie bei (50) (-16.8 cal/grad·mol) im Vergleich zu (49) (-2.8 cal/grad·mol) erklären.

Unter den Meßbedingungen für die Cope-Umlagerung von (50) wurde in geringen Mengen (0.5-5%) gaschromatographisch die Bildung eines weiteren Produktes beobachtet, das bisher noch nicht isoliert und charakterisiert wurde. Möglicherweise tritt hier als Nebenreaktion eine Methylencyclopropanumlagerung zu (50a) auf; denn die Aktivierungsenergie, dieser Nebenreaktion, die sehr grob bestimmt werden konnte, beträgt 38 kcal/mol und liegt damit in der Größenordnung der Werte für Methylencyclopropanumlagerungen (40 kcal/mol) [46,47].

1.4 Thermolyse des "Diademans" (4)



(4) (11)

Diademan (4), das als überbrücktes all-cis-Trihomobenzol aufgefaßt werden kann, unterliegt leicht einer thermischen Umlagerung zu Triquinacen (11), einem überbrückten all-cis-Cyclononatrien. Diese Umlagerung wurde in der Strömungsapparatur im Temperaturbereich von 128 - 170°C quantitativ verfolgt. Sie verläuft nach einem Zeitgesetz erster Ordnung; die Aktivierungsparameter wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsummen aus der Auftragung von ln(k) gegen 1/T gewonnen, die eine gute Linearität aufwies (vgl. Abb. 7). Für die Aktivierungsenergie der Umlagerung in der Gasphase wurden 31.6 kcal/mol (vgl. Tab. 5) gefunden. Der Wert ist erstaunlich niedrig, wenn man bedenkt, daß bei der Isomerisierung drei Cyclopropyl- σ -Bindungen geöffnet werden müssen. Eine homolytische Öffnung eines Cyclopropanrings z.B. im konformativ nicht fixierten Bicyclopropyl [19] erfordert eine etwa doppelt so hohe Aktivierungsenergie, so daß ein solcher Mechanismus fragwürdig erscheint. Eine mögliche Stabilisierung der aus (4) entstehenden α-Cyclopropylradikale (jeweils 1-2 kcal/mol) [40, 48] sollte nicht ausreichen, um eine radikalische Umlagerung soweit zu erleichtern. Vielmehr verläuft die Isomerisierung wahrscheinlich als eine thermisch orbitalsymmetrie-erlaubte konzertierte $[\sigma^2_s + \sigma^2_s + \sigma^2_s]$-Cycloreversion [14], denn Abfangprodukte radikalischer oder polarer Zwischenstufen wurden nicht gefunden [30]. Befunde an nichtüberbrückten, substituierten all-cis-Heterotrishomobenzolen, die analog mit Aktivierungsenergien von 27-28 kcal/mol zu den Heterocyclononatrienen umlagern [29], wurden in der gleichen Weise interpretiert.

Tab. 5 : Kinetische Daten der Thermolyse von (4)

ADEMAN 6-ML-GLASREAKTOR

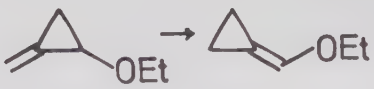
TEMP.(GRAD K)	TEMP.(GRAD C)	GESCHW.KONST.(PRO SEC)
401.0	127.8	.263-02 +- .14-03
411.9	138.7	.736-02 +- .35-04
422.5	149.3	.192-01 +- .13-02
433.0	159.8	.475-01 +- .21-02
443.5	170.3	.119+00 +- .23-02

ARRHENIUS-AKTIVIERUNGSENERGIE (KCAL/MOL): 31.61 +- .58
AKTIVIERUNGSENTHALPIE BEI 25 GRAD C (KCAL/MOL): 31.01 +- .58
TIVIERUNGSENTROPIE BEI 25 GRAD C (CAL/MOL*GRAD): 6.47 +- .69
LOG(KO): 14.64 +- .30
PRAEEXPONENTIELLER FAKTOR KO (PRO SEC): .437+15
SCHWINDIGKEITSKONSTANTE BEI 25 GRAD C (PRO SEC): .288-08
FREIE AKTIV.-ENTHALPIE BEI 25 GRAD C (KCAL/MOL): 29.09 +- .58

Der Wert von 28 kcal/mol [30] für die in Lösung gemessene Aktivierungsenergie der Umlagerung von (4) kann durch katalytische Effekte erniedrigt sein, da Elektrophile wie Protonen oder Silberionen die Umlagerung zu (11) katalysieren?[49]

Die positive Aktivierungsentropie der Gasphasenisomerisierung von +6.5 cal/mol · grad weist auf einen sterisch begünstigten Übergangszustand hin. Für diesen reaktionsbeschleunigenden Effekt kann man die günstige s-cis- fixierte Anordnung der drei Cyclopropanringe (ideale elektronische Wechselwirkungsmöglichkeit) sowie die erhöhte Ringspannung durch die Überbrückung verantwortlich machen.

1.5 Kinetik der Methylencyclopropanumlagerung von 2-Ethoxymethylencyclopropan



(51) (51a)

Die Methylencyclopropanumlagerung von (51) in (51a) diente als Testreaktion für die kinetischen Messungen in der Gasphase mit der neukonstruierten Strömungsapparatur. Bisherige kinetische Untersuchungen an (51) von Kirmse wurden dadurch erheblich gestört, daß sich der Enolether (51a) durch Säurespuren in Cyclopropancarbaldehyd umlagerte [50]. In der hier verwendeten Meßapparatur verlief die Umlagerung von (51) im Temperaturbereich von 210 - 239°C nach einem Zeitgesetz erster Ordnung. Bei höheren Temperaturen traten störende Nebenreaktionen in den Vordergrund, u.a. eine Zersetzung von (51a) neben einer Rückreaktion bzw. einer Gleichgewichtseinstellung zwischen Produkt und Edukt, so daß oberhalb 240°C die Reaktion nicht weiter verfolgt werden konnte. Abhilfe kann durch einen Reaktor mit größerem Volumen geschaffen werden, mit dem bei tieferen Temperaturen längere Kontaktzeiten erreicht werden können. Im genannten Temperaturintervall ergab sich aus der Auftragung von ln(k) gegen 1/T eine Gerade (vgl. Abb. 8), aus der die Aktivierungsparameter gewonnen wurden (vgl. Tab. 6). Die Aktivierungsenergie von 37.4 kcal/mol liegt in der Größenordnung, wie sie für Methylencyclopropanumlagerungen erwartet wird [46].

Eine katalytische Beeinflussung der Umlagerung wurde nicht beobachtet.

Tab. 6 : Kinetische Daten der Umlagerung von (51)

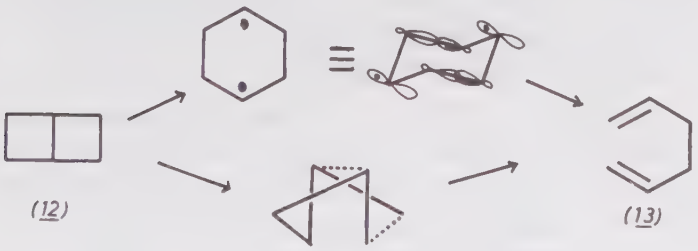
THOXY-METHYLENCYCLOPROPANUMLAGERUNG 6-ML-GLASREAKTOR

TEMP.(GRAD K)	TEMP.(GRAD C)	GESCHW.KONST.(PRO SEC)
483.6	210.4	.588-02 +- .21-03
493.4	220.2	.123-01 +- .38-03
503.1	229.9	.256-01 +- .55-03
512.6	239.4	.532-01 +- .17-02

ARRHENIUS-AKTIVIERUNGSENERGIE (KCAL/MOL): 37.38 +- .89
AKTIVIERUNGSENTHALPIE BEI 25 GRAD C (KCAL/MOL): 36.78 +- .89
TIVIERUNGSENTROPIE BEI 25 GRAD C (CAL/MOL*GRAD): 6.53 +- .90
LOG(KO): 14.65 +- .39
PRAEEXPONENTIELLER FAKTOR KO (PRO SEC): .451+15
ECHWINDIGKEITSKONSTANTE BEI 25 GRAD C (PRO SEC): .174-12
REIE AKTIV.-ENTHALPIE BEI 25 GRAD C (KCAL/MOL): 34.84 +- .89

1.6 Thermolyse von Bicyclo[2.2.0]hexanderivaten

Bicyclo[2.2.0]hexane lagern bei relativ niedrigen Temperaturen in offenkettige 1,5-Hexadiene um ; die Umlagerung entspricht formal der Cycloreversion eines Cyclobutanrings in zwei Ethylen-



(12) (13)

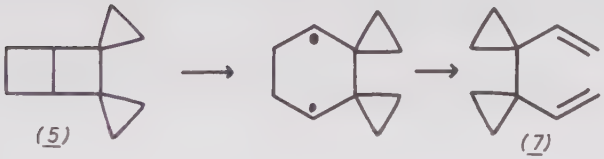
einheiten und wäre thermisch als konzertierter Prozess nur mit

$[\sigma^2_s + \sigma^2_a]$-Stereochemie [14] erlaubt. Der dazu notwendige Übergangszustand verlangt vom Molekül eine sehr starke und darum aus Gründen der Ringspannung ungünstige Verdrillung. Trotzdem beobachteten Goldstein und Mitarb. bei der Öffnung deuterierter Bicyclo[2.2.0]hexane eine Stereospezifität, die auf eine konzertierte Ringöffnung hinweist [32]; die Übereinstimmung ihrer gefundenen Aktivierungsdaten mit theoretisch errechneten Werten gilt als weiter Bestätigung für diesen Mechanismus.

Nach Beobachtungen von Paquette ist jedoch eine Stereospezifität der Ringöffnung auch damit zu erklären, daß bei der Thermolyse zunächst die am stärksten gespannte Brückenbindung des Bicyclus zum 1,4-Diradikal geöffnet wird. Das Diradikal nimmt zunächst die energetisch günstigere Sesselkonformation ein, in der dann die Öffnung zum Hexadien-1,5 stattfindet [31]. Diese Ringöffnung erfolgt deshalb besonders leicht, weil zwei σ-C-C-Bindungen in der Sesselform des 1,4-Diradikals parallel zu den p-Orbitalen der Radikalelektronen stehen. Andere Autoren versuchten die Hypothese einer radikalischen Zwischenstufe durch Befunde an Bicyclo[2.2.0]hexanderivaten zu untermauern, die an den Brückenköpfen radikalstabilisierende Substituenten tragen; diese Verbindungen lagern leichter um als die unsubstituierte Stammverbindung [56].

Fügt man in der 2- und 3-Position des Bicyclo[2.2.0]hexansystems Spirocyclopropanringe an, so sollte das resultierende Bicyclo[2.2.0]hexan-2,3-dispirocyclopropan (5) [52] leichter umlagern als die Stammverbindung, wenn die Cyclopropylgruppen einen radikalstabilisierenden Einfluß ausüben. Eine günstige Voraussetzung dafür ist dadurch geschaffen, daß im

Diradikal die Orbitale der Radikalelektronen annähernd parallel zu den Walsh-Orbitalen der Dreiringe stehen. Die Ringspannung im Bicyclohexansystem selbst sollte sich durch die Spiroverknüpfung von Drei- und Vierring nur unbedeutend erhöhen [33], sodaß dadurch keine signifikante Beschleunigung der Thermolysereaktion zu erwarten wäre.



(5) (7)

Für kinetische Messungen an (5) ist das unsubstituierte Bicyclo[2.2.0]hexan als Bezugssystem weniger geeignet, da die intermediären Diradikale beider Verbindungen unterschiedliche Konformationen haben könnten. Die Konformation des Diradikals aus (5) sollte durch das Torsionspotential der Bicyclopropyl-Untereinheit beeinflußt werden. Wenn diese Untereinheit den Verdrillungswinkel von 50-55° einnimmt, der am unsubstituierten Bicyclopropyl gefunden wurde [51], kommt die Konformation der Sesselform recht nahe. In diesem Zustand ist jedoch wegen der ungünstigen Orbitalüberlappung kaum eine Wechselwirkung zwischen den Radikalen und Cyclopropanringen möglich. Wenn solche Wechselwirkungen vorliegen, sollten sie eine Verzerrung des Diradikals in eine Twist-Form bewirken,

bei der die Überlappung größer ist. Auf jeden Fall ist es sinnvoll, die Thermolyse von (5)

Sessel

Twist

mit derjenigen von 2, 2, 3, 3-Tetramethylbicyclo[2. 2. 0]hexan (48) [52] zu vergleichen, das ähnlichen sterischen Einflüssen unterworfen sein sollte wie (5).

Tab. 7 : Kinetische Daten der Umlagerung von Bicyclo[2. 2. 0]-hexan-2, 3-dispirocyclopropan

DISPIROBICYCLO[2.2.0]HEXAN 6-ML-GLASREAKTOR

TEMP.(GRAD K)	TEMP.(GRAD C)	GESCHW.KONST.(PRO SEC)
473.5	200.3	.452-02 +- .15-03
485.2	212.0	.117-01 +- .38-03
497.0	223.8	.278-01 +- .10-02
508.2	235.0	.602-01 +- .26-02
520.1	246.9	.130+00 +- .24-02

ARRHENIUS-AKTIVIERUNGSENERGIE (KCAL/MOL): 35.17 +- .62
AKTIVIERUNGSENTHALPIE BEI 25 GRAD C (KCAL/MOL): 34.58 +- .62
AKTIVIERUNGSENTROPIE BEI 25 GRAD C (CAL/MOL*GRAD): 3.09 +- .63
LOG(KO): 13.90 +- .27
PRAEEXPONENTIELLER FAKTOR KO (PRO SEC): .798+14
GESCHWINDIGKEITSKONSTANTE BEI 25 GRAD C (PRO SEC): .128-11
FREIE AKTIV.-ENTHALPIE BEI 25 GRAD C (KCAL/MOL): 33.66 +- .62

Bicyclo[2. 2. 0]hexan-2, 3-dispirocyclopropan (5) lagerte sich in der Strömungsapparatur nach erster Ordnung mit einer Aktivierungsenergie von 35. 2 kcal/mol in 1, 1'-Divinylbicyclopropyl (7) um. Die Auftragung von ln(k) gegen 1/T ergab

eine lineare Beziehung (vgl. Abb. 9), aus der die Aktivierungsdaten gewonnen wurden.

Die Thermolysereaktion von 2,2,3,3-Tetramethylbicyclo[2.2.0]-hexan (48) wurde im Temperaturbereich von 282 - 340°C untersucht und verlief ebenfalls nach einem Zeitgesetz erster Ordnung. Von den beiden möglichen Reaktionsprodukten 3,3,4,4-Tetramethylhexadien-1,5 (49) und 2,7-Dimethyloctadien-2,6 (49a) entstand ausschließlich das thermodynamisch stabilere (49a) [53].

Tab. 8 : Kinetische Daten der Umlagerung von 2,2,3,3-Tetramethylbicyclo[2.2.0]hexan (48)

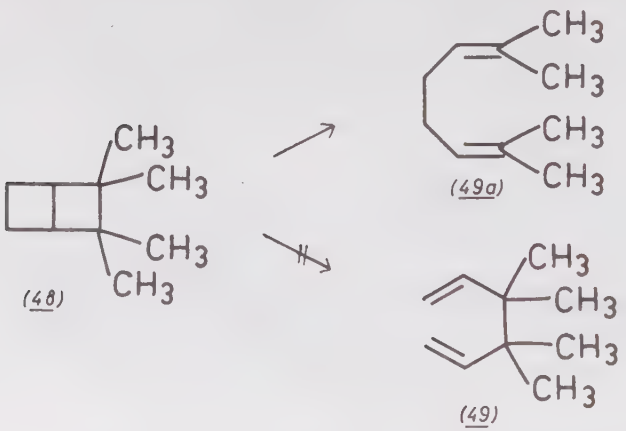
2,2,3,3-TETRAMETHYLBICYCLO[2.2.0]HEXAN 6-ML-GLASREAKTOR

TEMP.(GRAD K)	TEMP.(GRAD C)	GESCHW.KONST.(PRO SEC)
555.3	282.1	.615-02 +- .45-03
564.8	291.6	.119-01 +- .74-03
574.3	301.1	.226-01 +- .79-03
584.2	311.0	.403-01 +- .14-02
593.8	320.6	.690-01 +- .22-02
603.5	330.3	.123+00 +- .33-02
613.2	340.0	.207+00 +- .55-02

ARRHENIUS-AKTIVIERUNGSENERGIE (KCAL/MOL): 40.87 +- .79
AKTIVIERUNGSENTHALPIE BEI 25 GRAD C (KCAL/MOL): 40.28 +- .79
AKTIVIERUNGSENTROPIE BEI 25 GRAD C (CAL/MOL*GRAD): 3.04 +- .69
LOG(KO): 13.89 +- .30
PRAEEXPONENTIELLER FAKTOR KO (PRO SEC): .779+14
GESCHWINDIGKEITSKONSTANTE BEI 25 GRAD C (PRO SEC): .818-16
FREIE AKTIV.-ENTHALPIE BEI 25 GRAD C (KCAL/MOL): 39.38 +- .79

Die Aktivierungsparameter nach dem Arrheniusansatz wurden durch lineare Regression gewonnen (vgl. Abb. 10, Tab. 8). Der praeexponentielle Faktor dieser Reaktion ist erwartungsgemäß fast identisch mit dem Wert für die Thermolyse von (5), ein Hinweis auf gleiche Reaktionsmechanismen.

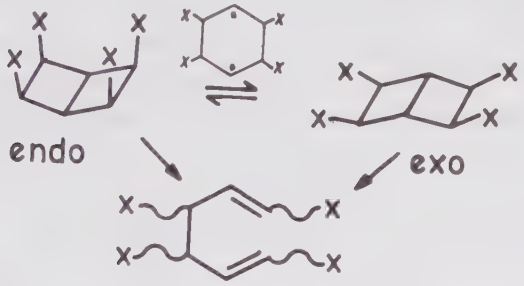
Für die Aktivierungsenergie der Umlagerung von (48) wurde E_a = 40.8 kcal/mol gefunden. Sie liegt damit höher als diejenige der Umlagerung von (49) nach (49a) und macht verständlich, daß aus (48) (49a) entsteht [53]. Ergebnisse anderer Autoren bestätigen, daß Alkylgruppen in 2(3)-Position an Bicyclo[2.2.0]-hexansystemen eine Erhöhung der Aktivierungsenergie gegenüber dem für den Stammkörper gemessenen Wert (36.0 kcal/mol) bewirken [54-56]. Die geminalen Methylgruppen weiten die exocyclischen Bindungswinkel eines Vierrings in (48) auf ; die endo-cyclischen Winkel werden dadurch enger. Das bewirkt eine Stabilisierung dieses Vierrings und könnte für die höhere Aktivierungsenergie verantwortlich sein.



Unter der Annahme, daß im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Bicyclus zum 1,4-Diradikal geöffnet wird, kann die Differenz der Aktivierungsenthalpien der Thermolysen von (5) und (48) der Stabilisierung des Diradikals durch die α-Cyclopropylgruppen zugeschrieben werden. Damit ergibt sich pro

Radikal eine Stabilisierung von 1/2 (39.4 - 34.6) = **2.4** kcal/mol. Dazu muß vorausgesetzt werden, daß sich die Diradikale aus (5) und (48) bei ihrer Bildung in einer energetisch ähnlichen Konformation befinden. Der gefundene Effekt ist wesentlich kleiner als die Stabilisierung von positiven Ladungen durch α-Cyclopropylgruppen [57].

Nach Untersuchungen von Goldstein an deuterierten Bicyclo-[2.2.0]hexanen soll die Öffnung zum Hexadien-1,5 nach einem konzertierten Mechanismus verlaufen ($\Delta H^{\ddagger}$ = 36 kcal/mol), während für die endo-exo-Isomerisierung des Bicyclus der Weg über das 1,4-Diradikal wahrscheinlich ist ($\Delta H^{\ddagger}$ = 35 kcal/mol) [32]. Zumindest sollte wegen der ähnlichen Aktivierungsenergien die



Öffnung zum Hexadien vergleichbar schnell verlaufen wie die Öffnung zum Diradikal, die damit nicht mehr allein geschwindigkeitsbestimmend ist. Sichere Aussagen über die Radikalstabilisierung durch α-Cylcopropylgruppen sollten demnach besonders aus den Ergebnissen einer kinetischen Untersuchung der endo-exo-Isomerisierung von (5) und (48) erhältlich sein, denn dabei wird nur der Dissoziationsschritt zum Diradikal untersucht.

2. Synthese und Eigenschaften von Spiro[3.4]octa-5,7-dien (2) und seinen Derivaten

(1)

(2)

(18)

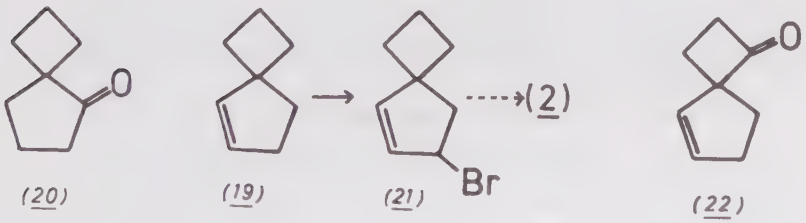
Die Bedeutung des Spirooctadiens (2) liegt in der streng "bisektierten" Anordnung des Cyclobutanrings relativ zu den Doppelbindungen. Daher ist für eine mögliche elektronische Wechselwirkung zwischen beiden die günstigste Voraussetzung geschaffen. Die analoge Cyclopropylverbindung Spiro-[2.4]hepta-4,6-dien (1) [58,59] ist in dieser Hinsicht bereits eingehend untersucht worden [25,60] und zeigt deutlich Effekte einer Konjugation zwischen Dreiring und Diensystem. Im thermischen Verhalten unterscheiden sich (1) und Spiro[4.4]nona-6,8-dien (18) [61] beträchtlich; während für die Thermolyse von (18) eine konzertierte [1,5]-Alkylverschiebung auftritt, spielt bei der Isomerisierung von (1) zusätzlich ein Radikalprozess eine wesentliche Rolle [24]. In diesem Zusammenhang ist die Thermolyse-Kinetik von (2) interessant, da der Vierring in (2) ähnlich gespannt ist wie der Dreiring in (1), aber andererseits Vierringe in ihrem chemischen Verhalten eher Fünf- und höhergliedrigen Ringen als dem Dreiring nahe stehen. (1) und (18) sind aus Natriumcyclopentadienid und 1,2-Dibromethan bzw. 1,4-Dibrombutan zugänglich; zur Synthese von (2) versagt jedoch die entsprechende Umsetzung mit 1,3-Dibrompropan. Dazu im Widerspruch steht allerdings ein Bericht von Chiurdoglu [62],

der (2) auf dem genannten Wege dargestellt haben will und auch ein IR-Spktrum der Verbindung veröffentlichte. Andere Autoren konnten diese Synthese nicht nachvollziehen [24, 63], so daß ein anderer Darstellungsweg gesucht werden sollte.

2.1 Darstellung von Spiro[3.4]octa-5,7-dien (2)

Als Vorstufe für die Synthese von (2) schlug Wilcox das Spiro[3.4]oct-5-en (19) vor [63], um es in Allylstellung zu bromieren und durch Dehydrobromierung in (2) zu überführen. Dazu wurde das Spiro[3.4]octan-5-on (20) zum Alkohol reduziert und dessen Xanthogenat zum Olefin (19) pyrolysiert. Für (20) wurde eine vielstufige Synthese mit mäßigen Ausbeuten und schlecht abtrennbaren Nebenprodukten angegeben [63].

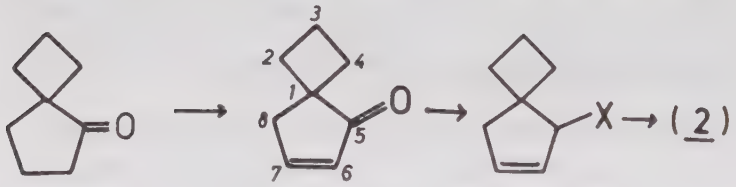
Alternativ konnte (19) aus dem nur in schlechten Ausbeuten zugänglichen Spiro[3.4]oct-5-en-2-on (22) [76] durch Wolff-Kishner-Reduktion hergestellt werden [64]. Zur allylischen



Bromierung wurde (19) mit N-Bromsuccinimid behandelt und vergeblich versucht, das erhaltene Rohprodukt dieser Reaktion zu (2) zu dehydrobromieren [63, 64].

Der von Semmelhack beschriebene Syntheseweg für das sehr

empfindliche Spiro[4.4]nona-2,4,6,8-tetraen [65] gab den Anstoß zu einem Plan für einen möglichen Weg zu (2). Aus Spiro[3.4]octan-5-on (20) sollte Spiro[3.4]oct-6-en-5-on (23)



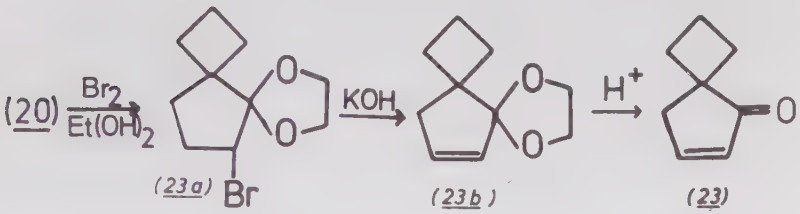
(20) (23) (24) X = OH (25) X = Cl

darstellbar sein, von dem man zu 5-Chlorspiro[3.4]oct-5-en (25) gelangen könnte. Der entscheidende Syntheseschritt, der beim Spiro[4.4]nonatetraen zum Erfolg führte, wäre eine Dehydrochlorierung von (25) mit Kalium-tert-Butylat in einem hochsiedenden Lösungsmittel bei Raumtemperatur in einem evakuierten Gefäß, an das eine Kühlfalle angeschlossen ist. Dadurch kann das gebildete Produkt unter schonenden Bedingungen durch Umkondensieren sofort aus der alkalischen Lösung entfernt und bei tiefer Temperatur aufbewahrt werden.

Zur Darstellung des Ausgangsmaterials Spiro[3.4]octanon (20) nach Vogel [66] wurde zunächst aus Diazomethan und Keten Cyclobutanon gewonnen [67] und zu 1,1'-Dihydroxybicyclobutyl pinakolisiert, das sauer katalysiert zu (20) umgelagert wurde. Durch Modifikation der beschriebenen Aufarbeitungsbedingungen konnte die Ausbeute an (20) von den berichteten 24% auf 39% gesteigert werden (bezogen auf Cyclobutanon).

Für die Überführung von Spirooctanon (20) in Spirooctenon (23)

wurde das Verfahren von Garbisch benutzt [68], weil es die Darstellung von α,ß-ungesättigten cyclischen Ketonen aus den Cycloalkanen mit fünf bis acht Ringgliedern in guten Ausbeuten erlaubt. Dazu wurde (20) zunächst mit Brom in Ethylenglycol



zu 6-Bromspiro[3.4]octan-5-on-ethylenketal (23a) umgesetzt. Im NMR-Spektrum des rohen Bromketals (23a) (vgl. Abb. 11) tritt bei τ = 5.7 - 6.1 ein symmetrisches Multiplett auf, das zu den Protonen des AA'BB'-Systems in dem Dioxolanring gehört ; durch das der Ketalgruppe benachbarte, voluminöse Bromatom ist das Signal verbreitert. Das Proton am Brom-substituierten Kohlenstoffatom absorbiert bei 6.15 . Die übrigen Gerüstprotonen geben ein sehr breites Multiplett im Bereich von 7.5-8.6.

Das rohe Ketal wurde in methanolischer Kalilauge dehydrobromiert, wobei neben viel polymerem Material das Spiro[3.4]-oct-6-en-5-on-ethylenketal (23b) in 63 proz. Ausbeute (bezogen auf Spirooctanon) entstand. Sein NMR-Spektrum (vgl. Abb. 12) zeigt bei τ = 2.23 und 4.46 die Linien des AB-Systems der olefinischen Protonen (J = 6 Hz) ; jede Linie ist in ein Triplett aufgespalten (J = 1.5-2 Hz), da die Vinylprotonen mit den benachbarten Fünfringmethylprotonen koppeln.

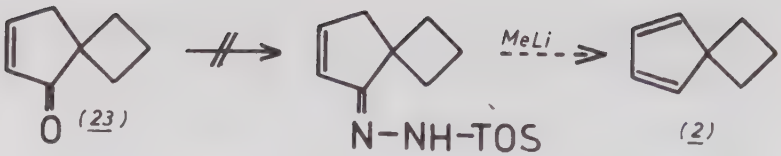
Die Protonen des Dioxolanringes geben ein breites Singulett bei 6.09 , da die Ethylenprotonen ähnlicher sind als in (23a) . Bei 7.52 absorbieren die Methylenprotonen des Fünfrings ; durch Kopplung mit den zwei olefinischen Protonen ist das zugehörige Signal in ein Triplett aufgespalten (J = 1.5 - 2 Hz) . Diesem Signal schließen sich direkt die Absorptionen der Vierringprotonen bis 8.7 an ; sie fallen aufgrund des einseitigen transannularen Einflusses der Ketalfunktion ziemlich breit aus.

Die Verseifung des Ketals (23b) zu Spiro[3.4]oct-6-en-5-on (23) mit verdünnter Schwefelsäure verlief mit 70% Ausbeute. Die von Garbisch beschriebenen Gesamtausbeuten bei der Darstellung des empfindlichen Cyclopentenons liegen im Vergleich zu Sechs- und Siebenringketonen ähnlich niedrig, da der fast planare Fünfring eine hohe Reaktivität der Enon-Einheit bedingt. Die Struktur von (23) wird durch sein NMR-Spektrum bestätigt (vgl. Abb. 13) . Die olefinischen Protonen absorbieren bei besonders tiefem Feld (τ = 2.49, 4.00) ; die Planarität des Fünfrings sorgt für eine gute konjugative Weiterleitung des entschirmenden Einflusses der Carbonylgruppe. Der große Unterschied in der chemischen Verschiebung gestattet die Auswertung des olefinischen Spinsystems nach dem AX-Schema. Jedes Signal der Vinylprotonen ist durch die gegenseitige Kopplung mit 6 Hz aufgespalten. Durch die Kopplung mit der allylischen Fünfringmethylengruppe wird jede Linie zu einem Triplett (J = 2.8 Hz bei 2.49, J = 2.2 Hz bei 4.00) . Diese Kopplungskonstanten finden sich im Triplett der Methylengruppe bei 7.20 wieder ; dieses Signal zeigt keine Geminalkopplung, da das Molekül in der Fünfringebene eine Spiegelebene besitzt, wenn der Fünfring planar ist. Die Protonen des Vierrings erkennt

man auch hier an einer breiten Absorption bei τ = 7.4 – 8.4, da sie untereinander wenig ähnlich sind.

Das IR-Spektrum von (23) (vgl. Abb. 30) ähnelt im Bereich von C=C- und C=O-Valenzschwingungen dem des Cyclopentenons sehr stark. Die intensive Bande der Carbonylschwingung liegt bei 1695 cm^{-1} mit einer angedeuteten Schulter bei 1650 cm^{-1}, die Bande der Doppelbindungsschwingung tritt bei 1585 cm^{-1} auf; sie zeigt aufgrund der Polarisierung eine mittelstarke Intensität. Die Banden sind wegen der Konjugation langwellig verschoben, verglichen mit Banden isolierter Keto- und Doppelbindungsgruppen. Das Massenspektrum von (23) zeigt keine Besonderheiten. Die intensivsten Peaks entsprechen Spaltstücken mit dem Massenzahlen M-15 (CH_3-Abspaltung) und M-28 (CO-Abspaltung). Die in Pentan gemessene UV-Absorption des Spirooctenons bei 336 nm (ε = 30) mit deutlicher Schwingungsfeinstruktur (Aufspaltung 17 und 10 nm) ist dem n-π^*-Übergang zuzuordnen. Dem π-π^*-Übergang entspricht die wesentlich intensivere Bande bei 213 nm (ε = 10000). Beide Banden liegen in den Bereichen, die für cyclische α,ß-ungesättigte Ketone erwartet werden und sind gegenüber denjenigen gesättigter Ketone bathochrom verschoben (vgl. Abb. 36).

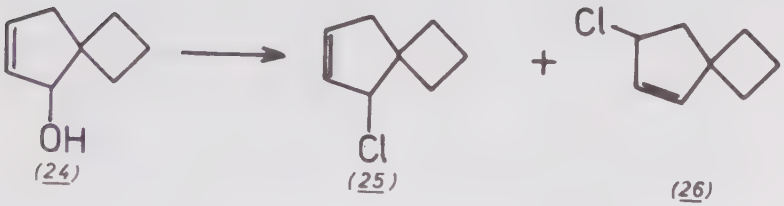
Die gelungene Darstellung des Spirooctenons (23) gab Anlaß zu der Überlegung, ob die Umsetzung des Tosylhydrazons von (23) mit Methyllithium analog der Olefinsynthese von Shapiro [69] direkt zu Spirooctadien (2) führen würde. Umsetzungen von α,ß-ungesättigten Ketonen wurden bereits beschrieben [70].



Jedoch gelang die Darstellung des Tosylhydrazons von (23) nicht. Es wurden zwar kristalline Produkte erhalten, deren Zersetzung mit Methyllithium führte jedoch zu Spiroocten (19) Das war ein Hinweis darauf, daß sich das Tosylhydrazid an die reaktive Doppelbindung addiert hatte. Tatsächlich fehlten in den NMR-Spektren der erhaltenen Hydrazone die Signale von olefinischen Protonen ; die Signalintensitäten der restlichen Protonen ließen vermuten, daß zwei Tosylhydrazidgruppen im Molekül vorhanden waren. Das Massenspektrum zeigte keinen Peak für das Molekülion, jedoch traten Bruchstücke mit Massenzahlen auf, die größer waren als die des Molekülions der gewünschten Verbindung. Parallelversuche am unsubstituierten Cyclopentenon verliefen ebenfalls negativ. Hingegen ließ sich vom Cyclopentenonethylenketal ein Tosylhydrazon mit intakter Doppelbindung gewinnen. Das Spirooctenonketal (23b) jedoch lieferte nur wieder ein gesättigtes Hydrazon. Damit erwies sich diese Möglichkeit als nicht gangbar.

Für die Reduktion von (23) zu Spiro[3.4]oct-6-en-5-ol (24) erschien Aluminiumhydrid (Alan) in Tetrahydrofuran [71] ein geeignetes Reagens, da es bei α,β-ungesättigten Ketonen in nur geringem Maße zu 1,4-Addition neigt. Die Reaktion lieferte nach destillativer Reinigung glatt den gewünschten allylischen

Alkohol (24), der nach Aussage seines NMR-Spektrums mit etwa 5% gesättigtem Alkohol verunreinigt war. Die olefinischen Protonen (vgl. Abb. 14) ergeben ein schmales Multiplett bei $\tau = 4.27$. Das nichtaufgelöste schmale Multiplett bei 5.89 gehört zum Proton am Hydroxyl-substituierten Kohlenstoffatom; bei 7.62 absorbiert die allylische Methylengruppe. An der üblichen Stelle bei 7.8 – 8.4 findet man die Signale der Cyclobutanprotonen. Das breite Singulett der OH-Gruppe bei 6.94 verschwindet beim Behandeln der Lösung mit D_2O. Im IR-Spektrum (vgl. Abb. 31) ist bei 1610 cm^{-1} die C=C-Valenzschwingungsbande schwach zu erkennen.



(24) (25) (26)

Der Alkohol (24) wurde mit Thionylchlorid/Pyridin in 5-Chlorspiro[3.4]oct-6-en (25) überführt; dabei ist nicht sicher, ob möglicherweise eine teilweise oder auch vollständige Isomerisierung zum 7-Chlor-Spiro[3.4]oct-5-en (26) stattgefunden hat, was jedoch für die weitere Synthese ohne Bedeutung wäre. Bei dem Chlorid handelt es sich um eine sehr empfindliche Verbindung, die sich bei Raumtemperatur in kurzer Zeit braun färbt. Sie wurde zur Reinigung nur einmal i. Vak. umkondensiert, wobei ein kleiner Anteil an mitsublimiertem Pyridinhydrochlorid nicht abzutrennen war. Das NMR-Spektrum dieses Rohproduktes deutet im Bereich der Absorptionen der Olefinprotonen und der

dem Chlor benachbarten Protonen (vgl. Abb. 15) darauf hin, daß es sich um ein Isomerengemisch handelt, wenn man zum Vergleich das NMR-Spketrum des Spirooctenols (vgl. Abb. 14) heranzieht. Die Linien bei τ = 3.9 und 4.2, die jeweils mit 6 Hz aufgespalten sind, können den unterschiedlichen Olefinprotonen des AB-Systems in (26) zugeordnet werden. Dazu hätte das Signal bei 5.06 - 5.29, das vom Proton des Chlor-substituierten Kohlenstoffatoms herrührt, die richtige Intensität ; seine Breite würde sich durch die Kopplung mit den Vinylprotonen und den benachbarten Methylenprotonen erklären. Demgegenüber würde das schmale Signal bei τ = 5.32 zu dem Chloratom benachbarten Proton in (25) gehören, das nur mit den olefinischen Protonen koppeln kann. Die vinylischen Protonen in (25) haben eine ähnlichere Umgebung als die in (26) und sollten demnach schmalere Signale eines AB-Systems geben, so wie es bei τ = 3.09 mit etwa der richtigen Intensität auftritt. Die Absorption der allylischen Methylenprotonen und der Vierringprotonen liegen zentriert bei 7.61 und 8.04 und bilden ein komplexes Multiplett.

Einen Hinweis für das Vorliegen beider Isomere liefert auch die Reduktion des rohen Allylchlorids mit Lithiumaluminiumhydrid. Sie führt zu einem Gemisch von Spiro[3.4]oct-5-en (19) und Spiro[3.4]oct-6-en (19a) im Verhältnis von 58 : 42 .

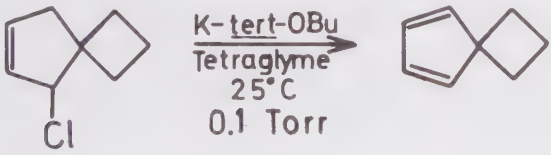
(19)

(19a)

Allerdings könnte (19a) auch durch Hydridangriff in der 5-Position der Doppelbindung von (25) entstanden sein. Die Gemisch-

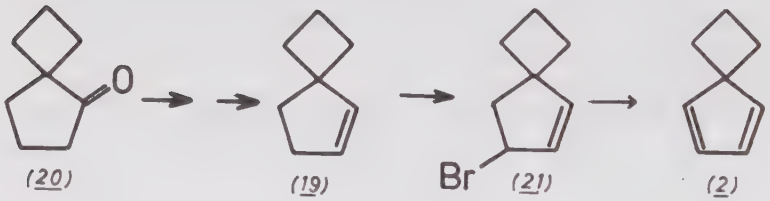
zusammensetzung wurde anhand des ^{1}H-NMR-Spektrums bestimmt, denn (19) und (19a) zeigten auf keiner gepackten gaschromatographischen Trennsäule Retentionszeitunterschiede. Dem AB-Spektrum der olefinischen Protonen von (19) (vgl. Abb. 16) ist bei τ = 4.46 ein Singulett der äquivalenten Olefinprotonen von (19a) überlagert. Über dem Multiplett der zwei Allylwasserstoffatome von (19) liegt bei 7.64 ein Singulett der vier äquivalenten Allylwasserstoffatome von (19a). Die Absorptionen der Cyclobutylprotonen beider Verbindungen liegen übereinander bei 8.08 . Aus den relativen Intensitäten der verschiedenen Vinylprotonensignale lassen sich die Anteile von (19) und (19a) errechnen.

Die Methode der Dehydrobromierung, die Semmelhack bei der Darstellung des Spiro[4.4]nonatetraens beschrieb [65], führte auch bei der Synthese von Spiro[3.4]octa-5,7-dien (2) zum Erfolg. Das Gemisch der rohen Chloride wurde gleich nach der Herstellung in eine Lösung von Kalium-tert-Butylat in Tetraethylenglycoldimethylether gegeben. An das Reaktionsgefäß wurde eine auf -196°C gekühlte Falle angeschlossen und die Apparatur auf 0.1 Torr evakuiert. Sofort begann eine farblose Flüssigkeit überzudestillieren, die nach gaschromatographischer Analyse tert-Butanol, Pyridin und eine neue Komponente enthielt, die anhand ihrer Elementaranalyse, ihres chemischen Verhaltens und ihrer spektroskopischen Daten als das gesuchte Spiro[3.4]octa-5,7-dien (2) identifiziert werden konnte.



(25)+(26) (2)

Bezogen auf Spirooctenol (24) wurde (2) auf diese Weise in 15% Ausbeute erhalten. Das Pyridin entstand aus dem Pyridinhydrochlorid im rohen Chloridgemisch. Spiro[3.4]octadien (2) zeigt eine große Tendenz zur Diels-Alder-Dimerisierung analog dem Cyclopentadien. Außerdem erwies es sich als thermisch nicht sehr stabil. Daher war es nötig, die Temperaturen bei der gaschromatographischen Trennung so niedrig wie möglich zu halten und Rohmaterial sowie reines Produkt nur bei -78°C unter Stickstoff aufzubewahren.



Die erfoglreiche Synthese von (2) über den beschriebenen Weg der Dehydrohalogenierung ließ die Vermutung aufkommen, daß für das bisherige Mißlingen der Versuche zur Dehydrobromierung des 7-Brom-Spiro[3.4]oct-5-ens (21) [63,64] die scharfen Bedingungen im Hinblick auf die Stabilität von (2) ausschlaggebend waren. Da das Keton (20) als Zwischenprodukt der bereits beschriebenen Synthese vorrätig war, wurde über die Umsetzung seines Tosylhydrazons mit Methyllithium das Spiro-[3.4]octen (19) in 70 proz. Ausbeute dargestellt. Die Bromierung von (19) mit N-Bromsuccinimid führte zu einem Rohprodukt [64], dessen NMR-Spektrum (vgl. Abb. 17) daraufhindeutete, daß das Bromid (21) sicherlich in größerer als 10 proz. Ausbeute entstanden war [63]. Das Spektrum zeigt bei τ = 5.01 ein Multiplett,

das dem allylischen Brommethinproton zugeordnet werden kann. Das intensive Multiplett bei 7,4 – 8,2 gehört zu den Gerüstprotonen. Im Bereich von 3,9 – 4,5 treten Signale auf, die zum AB-System der Vinylprotonen gehören. Wenn die Intensität des Signals bei 5,01 einem Wasserstoffatom entspricht, fallen die Intensitäten der anderen Signale um etwa 50% zu hoch aus ; das bedeutet, daß das Rohprodukt zu etwa 30% mit Substanzen ähnlicher Struktur verunreinigt sein muß.

Das rohe Bromid (21) wurde den gleichen Dehydrohalogenierungsbedingungen unterworfen wie vorher das Chlorspiroocten (25). Die Methode führte hier ebenfalls zum Erfolg und lieferte Spirooctadien (2) in einer Ausbeute von 18% bezogen auf Spiroocten (19). Das Kondensat der Eliminierungsreaktion enthielt neben (2) und tert-Butanol noch wenig Spiroocten (19), das durch reduktive Enthalogenierung [26,72] entstanden sein dürfte.

Der Syntheseweg über das Bromid (21) ist dem über das Chlorid (25) vorzuziehen, da der Aufwand wesentlich geringer ist. Zudem betragen die Ausbeuten bezogen auf das gemeinsame Ausgangsmaterial Spirooctanon (20) beim Weg über das Bromid 12% und über das Chlorid nur 7%. Die Tatsache, daß der Unterschied nicht noch größer ist, kann ein Hinweis darauf sein, daß die Bromierung des Olefins (19) nur mit mäßigen Ausbeuten zum richtigen Bromid führt.

Semmelhack schlug vor, als Base bei der Dehydrohalogenierung statt Kalium-tert-Butylat das Kaliumsalz des schwerflüchtigen Dimethylphenylcarbinols zu verwenden, so daß eine gaschromatographische Trennung des Kondensats aus der Elimi-

nierung umgangen werden könnte [65]. Dimethylphenylcarbinol wurde aus Benzylmagnesiumchlorid und Aceton [73] dargestellt ; das Kaliumsalz fiel beim Behandeln des Carbinols mit Kalium in siedendem Benzol kristallin aus. Die Verwendung dieses Kaliumsalzes bei der Dehydrobromierung zu (2) erbrachte für (2) eine Ausbeutesteigerung auf 24% bezogen auf Spirooctan (19) bzw. 16% bezogen auf Spirooctanon (20). Allerdings ließ sich die gaschromatographische Trennung nicht vermeiden, da bei dieser Reaktion ein höherer Anteil von Spirooctan (19) offenbar durch reduktive Enthalogenierung auftrat, der bis zu einem Drittel der Menge des Spirooctadiens ausmachte.

2.2 Chemische und spektroskopische Eigenschaften von Spiro[3.4]octadien (2)

Das Massenspektrum von (2) ist identisch mit demjenigen des bei früheren fehlgeschlagenen Syntheseversuchen gefundenen und nicht identifizierten C_8H_{10}-Isomerengemisches [64] und zeigt keinerlei Besonderheiten (vgl. Abb. 34). Im NMR-Spektrum zeigen die Olefinprotonen bei τ = 3.61 und 3.91 die Signale eines AA'BB'-Systems (vgl. Abb. 18). Das nicht ganz symmetrische Multiplett bei 7.79 wird von den Cyclobutylprotonen verursacht ; es ist gegenüber demjenigen des Spiro[3.4]octans [74] nur um 0.2 ppm zu niedrigerem Feld verschoben. Der Unterschied in den Spektren der entsprechenden Spiro[2.4]heptansysteme beträgt 1.2 ppm ; daraus leiteten Clark und Fiato ab, daß in (1) ein gewisser Anteil einer dipolaren Grenzstruktur bedeutsam ist [25]. Spiro[3.4]octadien (2) zeigt diesen Effekt nicht, so daß analoge Überlegungen nicht angebracht sind.

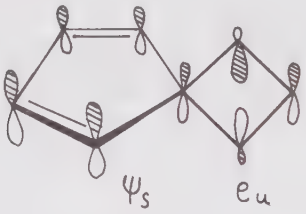
Das IR-Spektrum (vgl. Abb. 28) zeigt bei 1625 cm^{-1} eine nur schwache Bande der C=C-Valenzschwingungen. Die relativ geringe Schärfe der Banden ist offenbar darauf zurückzuführen, daß unter den Meßbedingungen (Film) ein Teil von (2) bereits dimerisierte, ein Vergleich mit dem IR-Spektrum des Dimeren (vgl. Abb. 29) bestätigt diese Vermutung. Das IR-Spektrum von (2) stimmt nicht mit dem von Chiurdoglu und Mitarb. für Spiro[3.4]octadien publizierten Spektrum überein [62].

Das UV-Spektrum von Spirooctadien zeigt die langwelligste Absorptionsbande bei 257 nm (ε = 2600) (vgl. Abb. 37), ähnlich der entsprechenden Absorption des Spiroheptadiens (1). Die bathochrome Verschiebung von 3 bzw. 5 nm in Bezug auf

Tab. 9 : UV-Daten verschiedener Cyclodienderivate

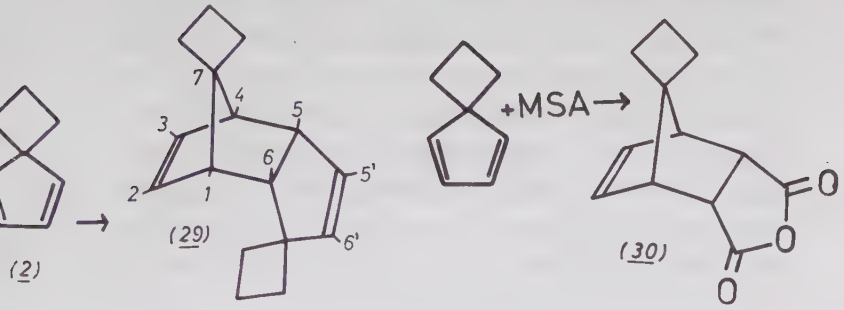
	λ_{max}	ε	Lösungsmittel	Lit.
(1)	223 257	6300 2700	EtOH	88)
(2)	<200 257	- 2600	n-Pentan	94)
(18)	<210 254	- 2750	EtOH	88)
(28)	<210 240	- 2900	EtOH	88)
	195 240	- 3400	EtOH	93)

Spiro[4.4]nonadien (18) und 5,5-Dimethylcyclopentadien(28) (vgl. Tab. 9) erscheint zu wenig signifikant, um elektronische Wechselwirkungen dafür verantwortlich zu machen. Eher dürfte der Einfluß der Ringspannung auf den Dien-Chromophor die Unterschiede erklären. Nur das Photoelektronenspektrum von Spiro[3.4]octadien enthält eindeutige Hinweise[75] auf konjugative Effekte zwischen Cyclobutanring (antisymmetrisches Orbital e_u) und Dienteil (symmetrisches Orbital ψ_s), die allerdings wesentlich geringer ausfallen als im Spiro[2.4]-heptadien[60]. Während die Walsh-Orbitale des Dreirings energetisch denen der Doppelbindung nahestehen, zeigt der Vierring eher eine Ähnlichkeit mit dem Cyclopentanring, wie durch Vergleich von (2) und (18) gezeigt wurde[75]. Dieses elektronische Verhalten wird durch die chemischen Eigenschaften von (2) bestätigt.



Cyclopentadien und die 5,5-disubstiuierten Derivate (18) und (28) zeichnen sich durch eine hohe Tendenz zu Diels-Alder-Dimerisierungen bei Raumtemperatur aus, während bei (1) dieses Verhalten viel weniger ausgeprägt ist[63]. Spiro[3.4]-octadien (2) dimerisiert wiederum sehr leicht und zeigt damit bereits seine Verwandschaft zum normalen Cyclopentadien. Die Dimerisierungsreaktion wurde NMR-spektrosko-

pisch verfolgt. In einer verdünnten Lösung von Tetrachlor-



kohlenstoff verläuft die bimolekulare Reaktion bei 50°C mit einer Halbwertszeit von 2.3 h bei einer Anfangskonzentration von 0.86 mol/l, was einer Geschwindigkeitskonstanten von $\sim 6.5 \cdot 10^{-5}$ $l \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}$ entspricht. Im Massenspektrum zerfällt das Dimere (29) im Sinne einer Retro-Diels-Alder-Reaktion zu Spirooctadien und erzeugt außer einem schwachen Molekülionenpeak bei m/e = 212 das gleiche Massenspektrum wie (2) (vgl. Abb. 34). Die C=C-Valenzschwingungsbanden im IR-Spektrum bei 1612 cm^{-1} (Cyclopentenring) und 1574 cm^{-1} (gespannte Bindung des Norbornensystems) fallen sehr schwach aus (vgl. Abb. 29). Die Signale von (29) im NMR-Spektrum (vgl. Abb. 19) lassen sich durch Vergleich mit den Spektren von Spiro[3.4]-oct-5-en (19) (vgl. Abb. 16) und Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-7-spirocyclobutan (39) (vgl. Abb. 23) gut zuordnen. Im olefinischen Bereich bei $\tau = 4.37$ liegt ein schmales Multiplett, das aufgrund seiner Lage bei relativ niedrigem Feld dem ABX_2-System der Norbornen-Doppelbindungsprotonen 2-H und 3-H zugeordnet werden kann. Währenddessen absorbieren die wesentlich weniger äquivalenten Protonen

der Cyclopentendoppelbindung 5'-H und 6'-H bei 4.50 und 4.83 und zeigen ein ABX-System. Die Aufspaltung im AB-Teil beträgt ähnlich wie bei (23), (23b), (24) 6 Hz. Die Linien bei tieferem Feld zeigen eine weitere Aufspaltung von 2.6 Hz (4.50), die Linie bei 4.83 von 2.0 Hz, die durch die allylische Kopplung mit dem benachbarten tertiären Proton bei 6.78 (5-H) herrührt. Dieses Signal ist in 9 Linien aufgespalten. Die Zuordnung der Kopplungskonstanten ist schwierig; wegen des kleinen Diederwinkels zwischen den beiden Protonen 5-H und 6-H sollten größere Kopplungskonstanten entstehen als durch die Kopplung mit den Brückenkopfprotonen 1-H, zwischen dem und 5-H der Diederwinkel fast 90^{o} beträgt. Die Brückenkopfprotonen 1-H und 4-H und der tertiäre nicht allylische Wasserstoff 5-H verursachen das Multiplett bei 7.51. Die Cyclobutanprotonen absorbieren wie üblich bei τ = 8.35.

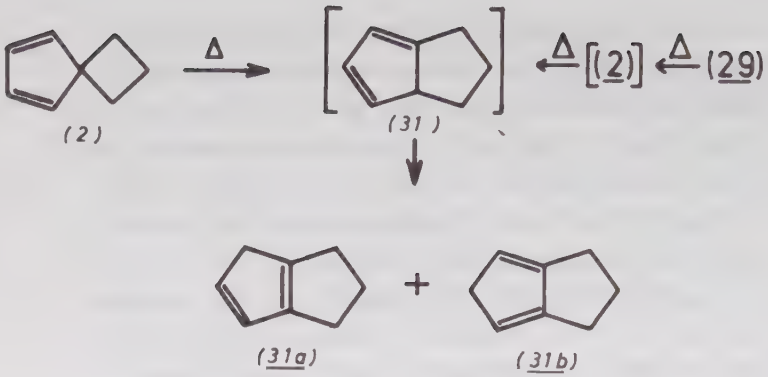
Bei Sauerstoffzutritt verharzt das Dimere (29) schnell, was wahrscheinlich durch Autoxidation am allylischen, tertiären Wasserstoffatom 6-H eingeleitet wird.

Mit Maleinsäureanhydrid (MSA) reagiert (2) leicht im Sinne einer [4+2]-Cycloaddition zum Addukt (30), dessen Massenspektrum außer einem kleinen Peak für das Molekülion bei m/e = 204 intensive Peaks zeigt, die auf Bruchstücke CO- und CO_2-Abspaltung (M-28, M-44) zurückzuführen sind. Im IR-Spektrum treten die für cyclische, nichtkonjugierte Anhydride charakteristischen intensiven Banden bei 1854, 1784 und 1726 cm^{-1} auf, während die relativ langwellige C=C-Valenzschwingungsbande der Norbornendoppelbindung bei 1580 cm^{-1} schwach ausfällt.

Das schmale Triplett der Vinylprotonen im NMR-Spektrum von (30) (vgl. Abb. 20) bei $\tau = 3.81$ ist gegenüber demjenigen des Dimeren (29) zu niedrigem Feld verschoben; das deutet darauf hin, daß sie in dem Anisotropiebereich der Anhydridcarbonylfunktionen hineinreichen; demnach besitzt das MSA-Cycloaddukt die endo-Konfiguration, wie es bei Diels-Alder-Additionen häufig beobachtet wird [14]. Einen weiteren Hinweis auf die endo-Orientierung liefert das Multiplett bei 8.22 der Cycloprotonen, das relativ schmal ausfällt. Da das Molekül eine Spiegelebene aufweist, ist das Signal der Vinylprotonen nur durch die beiden Norbornen-Brückenkopfprotonen zum Triplett ($J = 2$ Hz) aufgespalten. Letztere absorbieren bei 6.79 und zeigen andeutungsweise die Struktur eines Quintupletts aufgrund der Kopplung mit den zwei vinylischen und den zwei Methinprotonen im Anhydridring ($J = 2$ Hz). Diese sind durch die benachbarten Carbonylgruppen etwas stärker entschirmt als die entsprechenden Protonen in (29) und absorbieren bei $\tau = 6.47$.

2.3 Thermische Eigenschaften des Spiro[3.4]octadiens (2)

Spirooctadien (2) ist, wie die weiter unten diskutierten kinetischen Untersuchungen zeigten, thermisch wenig stabil und lagert bei 120°C mit einer Halbwertszeit von 4 min in die isomeren Bicyclo[3.3.0]octadiene (31a) und (31b) um. In einer Vakuum-Kurzzeit-Pyrolyseströmungsapparatur



entstand bei 400°C ein Gemisch von (31a) und (31b) im Verhältnis 1.3 : 1. Man kann annehmen, daß wie bei der thermischen Umlagerung von Spiro[2.4]heptadien (1), Spiro[4.4]nonadien (18) und Spiro[4.5]decadien [24] zunächst eine sigmatrope 1,5-Alkylverschiebung zum Bicyclo-[3.3.0]octa-1,3-dien (31) führt, das sich in einer Folgereaktion über die im Cyclopentadiensystem leicht verlaufende sigmatrope [1,5]-Wasserstoffverschiebung [79] in die Diene (31a) und (31b) umlagert; beide sind thermodynamisch stabiler als (31), da sie höhersubstituierte Doppelbindungen enthalten; zusätzlich sollten zwei sp^2-Zentren an der Brückenbindung die Ringspannung herabsetzen.

Aus dem Dimeren (29) entstehen unter den gleichen Bedingungen der Kurzzeitpyrolyse ebenfalls die Diene (31a) und (31b). Man kann daher annehmen, daß (29) zunächst in einer Retro-Diels-Alder-Reaktion zu (2) gespalten wird und dieses sich weiter umlagert. Es wurde vergeblich versucht, das aus (29) gebildete (2) mit Maleinsäureanhydrid (MSA) abzufangen, indem (29) bei Temperaturen von 180-280°C mit MSA

behandelt wurde. Unterhalb von 250°C trat keine Reaktion ein, oberhalb davon war nur Polymerisation und Zersetzung unter Gasentwicklung zu beobachten. Die dünnschichtchromatographische Prüfung ergab keinerlei Hinweise auf MSA-Addukte von (2) oder (31a) bzw. (31b).

Die Diene (31a) und (31b) ließen sich gaschromatographisch trennen und wurden durch ihre NMR-Spektren identifiziert (vgl. Abb. 21). Anhand der Signalintensitäten kann die Struktur (31) ausgeschlossen werden, da dazu Signale für drei vinylische Wasserstoffe und ein allylisches Brückenkopfmethinproton erwartet werden sollten; jedoch weisen die Spektren beider Komponenten auf die gleiche Anzahl von vinylischen und allylischen Protonen hin. Bicyclo[3.3.0]octa-1,4-dien [77] (31b) enthält eine Spiegelebene und zeigt dementsprechend ein strukturloses schmales Signal für die allylischen Cyclopentadienprotonen bei τ = 7.53 und ein schmales Multiplett der Cyclopentanprotonen bei 7.64; die olefinischen Protonen absorbieren bei 3.77 und sind geringfügig aufgespalten. Bicyclo[3.3.0]octa-3,5-dien (31a) hingegen ist asymmetrisch, was sich in einer breiteren Absorption der Cyclopentanprotonen bei 7.61 und einem breiteren, stark aufgespaltenen Multiplett der allylischen Cyclopentadienprotonen bei 6.88 niederschlägt. Bei 4.34 liegt das Multiplett der Vinylprotonen von (31a).

Die thermische Umlagerung des Spiro[3.4]octadiens (2) wurde in der Strömungsapparatur für Gasphasenkinetik im Temperaturintervall von 118-166 °C gemessen. Die Auftragung von ln(k) gegen die reziproke Temperatur ergab einen gut linearen Zusammenhang (vgl. Abb. 4), die Reaktion verlief

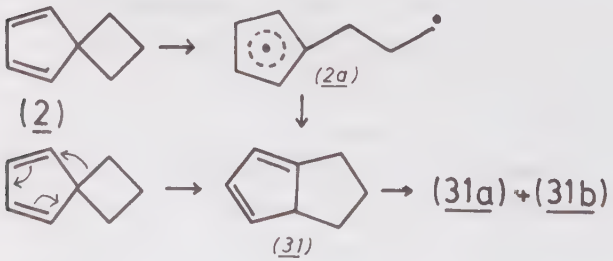
nach erster Ordnung. Die Aktivierungsenergie der Isomerisierung zu (31) liegt mit 29.2 kcal/mol verhältnismäßig niedrig und erklärt die fehlgeschlagenen Versuche zur Darstellung von (2) unter gewöhnlichen Dehydrobromierungsbedingungen bei erhöhten Temperaturen [63,64]. Alle kinetischen Parameter der Umlagerung sind in Tab. 10 zusammengestellt.

Tab. 10 : Kinetische Daten der Umlagerung von (2)

SPIRO[3.4]OCTA-5,7-DIEN 6-ML-GLASREAKTOR

TEMP.(GRAD K)	TEMP.(GRAD C)	GESCHW.KONST.(PRO SEC)
391.1	117.9	.28E-02 +- .25-03
400.7	127.5	.72E-02 +- .32-03
410.5	137.3	.17E-01 +- .11-02
420.1	146.9	.40E-01 +- .15-02
429.5	156.3	.83E-01 +- .20-02
439.5	166.3	.17+00 +- .57-02

ARRHENIUS-AKTIVIERUNGSENERGIE (KCAL/MOL): 29.21 +- .57
AKTIVIERUNGSENTHALPIE BEI 25 GRAD C (KCAL/MOL): 28.62 +- .57
AKTIVIERUNGSENTROPIE BEI 25 GRAD C (CAL/MOL*GRAD): 2.56 +- .69
LOG(KO): 13.79 +- .30
PRAEEXPONENTIELLER FAKTOR KO (PRO SEC): .613+14
GESCHWINDIGKEITSKONSTANTE BEI 25 GRAD C (PRO SEC): .232-07
FREIE AKTIV.-ENTHALPIE BEI 25 GRAD C (KCAL/MOL): 27.85 +- .57



Ähnlich wie bei den Vergleichsverbindungen Spiro[2.4]heptadien (1) und Spiro[4.4]nonadien (18) können bei der Isomerisierung von (2) zwei verschiedene Mechanismen diskutiert werden [24]. Die Reaktion kann unter homolytischer Öffnung des gespannten Cyclobutanringes über ein intermediäres 1,4-Diradikal (2a) verlaufen, das zu (31) rekombineirt. Bei der Thermolyse von (1) wurde dieser Mechanismus neben einem anderen gefunden ($\Delta H^{\ddagger}$ = 45.8 kcal/mol), jedoch stabilisiert sich in dem Fall das 1,3-Diradikal durch intramolekulare 1,2-Wasserstoffverschiebungen [24]. Um die Aktivierungsenthalpie für eine mögliche radikalische Umlagerung von (2) abzuschätzen, kann man näherungsweise annehmen, daß die unterschiedlichen Ringspannungen der Drei- und Vierringe (27.6 bzw. 26.2 kcal/mol) [78], die bei der Radikalbildung frei werden, direkt in die Aktivierungsenthalpie eingehen ; die Aktivierungsenthalpie der Radikalrekombination dürfte sehr klein sein. Ausgehend von den kinetischen Daten von (1) führt das zu einer erwarteten Aktivierungsenthalpie von 45.8 + 27.6 – 26.2 = 47 kcal/mol für die homolytische Öffnung von (2). Dieser Schätzwert liegt um 20 kcal/mol über dem experimentellen und läßt einen Radikalmechanismus fragwürdig erscheinen.

Die zweite Alternative für den Umlagerungsmechanismus wäre eine synchron verlaufende sigmatrope [1,5]-Alkylverschiebung [14] ; sigmatrope [1,5]-Wasserstoffverschiebungen, wie sie offenbar auch bei der Folgereaktion von (31) und (31a) und (31b) ablaufen, sind in Cyclopentadiensystemen sehr begünstigt (Aktivierungsenergie etwa 24 kcal/mol) [79]. Analoge [1,5]-Methylverschiebungen an 5,5-disubstituierten Trimethylcyclopentadienen verlaufen offenbar nach einem Synchron-

mechanismus (Aktivierungsenergie 42-45 kcal/mol) [80]. Auch Spiro[2.4]heptadien (1) lagert thermisch zu einem Teil nach diesem Mechanismus um, wobei eine Aktivierungsenthalpie von 36,8 kcal/mol gefunden wird [24]. Genauso wurden für die Isomerisierung von Spiro[4.4]nonadien (18) und Spiro-[4.5]decadien suprafaciale, sigmatrope [1,5]-Alkylverschiebungen wahrscheinlich gemacht ($\Delta H^{\ddagger}$ = 34.6 bzw. 45.5 kcal/mol) [24]. Im Vergleich zu den anderen genannten Cyclopentadienderivaten ist bei (2) der Verlust an Ringspannung im Falle einer Synchronumlagerung deutlich am größten, so daß die erwartete Aktivierungsenergie kleiner als bei den Vergleichsverbindungen sein sollte. Um sie abzuschätzen, kann man davon ausgehen, daß bei der konzertierten Umlagerung von (1), (2) oder (18) die Ringspannung des Übergangszustandes, die für die Aktivierungsenergie maßgebend ist, etwa in der Mitte der Werte für das jeweilige Edukt und Produkt liegen; bei der Isomerisierung von (1) beträgt diese Spannung demnach 1/2 · (27.6 - 26.2) = 0.7 kcal/mol, bei derjenigen von (2) 1/2 · (26.2 - 6.5) = 9.8 kcal/mol. Damit läßt sich aus der Aktivierungsenthalpie der Umlagerung von (1) der erwartete Wert für die Isomerisierung von (2) ableiten: $\Delta H^{\ddagger}$ = 36.8 + 0.7 − 9.8 = 28 kcal/mol. Diese Abschätzung, die Kloosterziel anhand seiner kinetischen Daten für (1) und (18) bereits vornahm [24], wird durch den experimentellen Wert (28.6 kcal/mol) vollauf bestätigt. Damit kann als sicher gelten, daß die thermische Isomerisierung von (2) zu (31) eine sigmatrope [1,5]-Alkylverschiebung darstellt; daran schließen sich sigmatrope [1,5]-Wasserstoffverschiebungen zu (31a) und (31b), die unter den Meßbedingungen so schnell ablaufen ($\Delta H^{\ddagger}$ 24 kcal/mol) [79], daß sich zwischen

den Verbindungen immer das thermodynamische Gleichgewicht einstellt.

Die Aktivierungsentropie für die Umlagerung von (2) mit $\Delta S^{\ddagger} = 2.5$ kcal/mol·grad erklärt sich aus dem sterisch wenig anspruchsvollen Übergangszustand der Reaktion.

Da bei der Abschätzung der Aktivierungsenthalpie die kinetischen Daten von (1) benötigt wurden, erschien es sinnvoll, die Umlagerungskinetik von (1) in der gleichen Apparatur nachzumessen, in der auch die Reaktion von (2) verfolgt wurde, um auf mögliche systematische Fehler aufmerksam zu werden, Die Reaktion verlief auch in dieser Apparatur nach erster Ordnung und zeigte eine lineare Abhängigkeit $\ln(k) = f(1/T)$ (vgl. Abb. 3) .

Wie aus Tab. 11 zu entnehmen ist, wurden für die Aktivierungsenergie der Gesamtreaktion 46.4 kcal/mol statt 43.6 kcal/mol[24] gefunden. Die Differenz die an den oben ausgeführten Betrachtungen jedoch nichts ändert, dürfte auf Unterschiede in den Meßsystemen zurückzuführen sein. Durch Eichmessungen im Bereich von 400 - 500°C (vgl. Kap. F) konnte gesichert werden, daß die hier verwendete Apparatur richtige Aktivierungsparameter liefert.

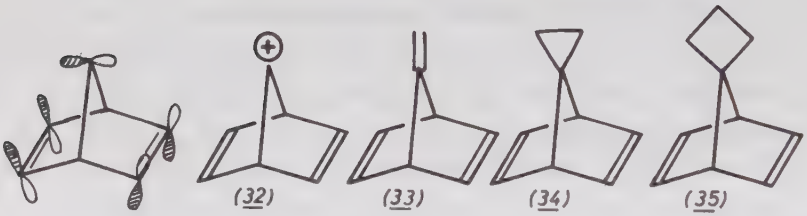
Tab. 11 : Kinetische Daten der Thermolyse von (1)

SPIRO[2.4]HEPTA-4,6-DIEN 6-ML-GLASREAKTOR

TEMP.(GRAD K)	TEMP.(GRAD C)	GESCHW.KONST.(PRO SEC)
628.6	355.4	.573-02 +- .33-03
638.4	365.2	.102-01 +- .26-03
647.8	374.6	.176-01 +- .77-03
658.3	385.1	.306-01 +- .39-03
667.9	394.7	.510-01 +- .78-03

ARRHENIUS-AKTIVIERUNGSENERGIE (KCAL/MOL):	46.36 +-	1.09
AKTIVIERUNGSENTHALPIE BEI 25 GRAD C (KCAL/MOL):	45.77 +-	1.09
AKTIVIERUNGSENTROPIE BEI 25 GRAD C (CAL/MOL*GRAD):	2.99 +-	.85
LOG(KO):	13.88 +-	.37
PRAEEXPONENTIELLER FAKTOR KO (PRO SEC):	.761+14	
GESCHWINDIGKEITSKONSTANTE BEI 25 GRAD C (PRO SEC):	.753-20	
FREIE AKTIV.-ENTHALPIE BEI 25 GRAD C (KCAL/MOL):	44.88 +-	1.09

3. Darstellung und Eigenschaften von Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-7-spirocyclobutan (35)



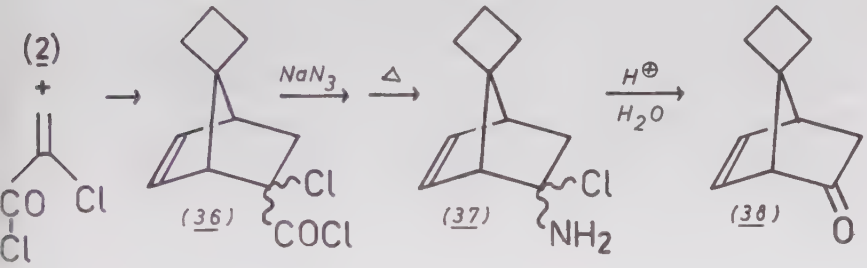
(32) (33) (34) (35)

Die elektronische Wechselwirkung zwischen einem p-Orbital in der 7-Stellung des Norbornadiensystems und den Doppelbindungen durch den Raum zeigt sich besonders an der außergewöhnlichen Stabilität des 7-Bicyclo[2.2.1]heptadienylkations (32) [81]. Ein vergleichbarer Effekt konnte, wenn auch in abgeschwächter Form, am 7-Methylennorbonadien (33) [82] und am Bicyclo[2.2.1]heptadien-7-spirocyclopropan (35) [83] mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie nachgewiesen werden.

In dem bisher unbekannten Bicyclo[2.2.1]heptadien-7-spirocyclobutan (35) sollte analog eine Wechselwirkung zwischen dem Vierring und den Doppelbindungen durch den Raum [84] auftreten können, da die C-C-Bindungsorbitale des Cyclobutan-, ähnlich wie die des Cyclopropanrings, einen gewissen "quasi- π -Charakter" besitzen [3].

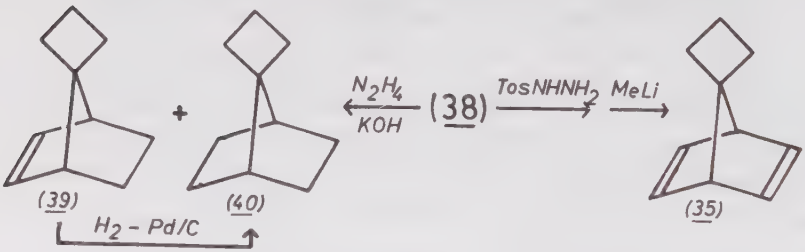
Die erfolgreiche Synthese des Spiro[3.4]octa-5,7-diens (2) bietet einen Ausgangspunkt zur Darstellung des Kohlenwasserstoffs (35). Für die Überführung 5-substituierter Cyclopentadienderivate in 7-substituierte Norbornenone stellte Corey

ein Verfahren vor [85], bei dem 2-Chloracrylylchlorid als maskierte Keteneinheit an das Cyclopentadien addiert wird. Das 2-Chloracrylylchlorid zeigt eine gute, dem Maleinsäureanhydrid vergleichbare Dienophilie und ist nach der Addition leicht durch schonende Folgereaktionen zum formalen [4+2]-Cycloaddukt des Ketons abbaubar.



Spiro[3.4]octadien (2) wurde mit 2-Chloracrylylchlorid zum α-Chloracylchlorid (36) umgesetzt, das über einen Curtius-Abbau zum α-Chloramin (37) führte. (37) wurde sauer zum Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-3-on-7-spirocyclobutan (38) verseift. Die Reaktion lief entsprechend der Vorschrift ohne Isolierung der Zwischenprodukte (36) und (37) in einer Ausbeute von 50% (nach gaschromatographischer Isolierung) ab. Die Struktur von (38) konnte anhand von spektroskopischen Daten gesichert werden. Im Massenspektrometer findet fast vollständig eine Retro-Diels-Alder-Reaktion zu Spiro[3.4]octadien (2) statt (Ketenabspaltung, M-42), so daß das Massenspektrum bis auf den schwachen Peak des Molekülsions bei m/e = 148 und einen kaum erkennbaren Peak für ein Bruchstück nach C=O-Abspaltung (m-28) identisch ist mit dem Spektrum von Spirooctadien (vgl. Abb. 34). Im IR-Spektrum zeigt (28) eine intensive

C = O-Valenzschwingungsbande bei 1741 cm^{-1}, während die Absorption der C=C-Schwingung bei 1562 cm^{-1} nur sehr schwach ausfällt (vgl. Abb. 31). Das Protonenresonanzspektrum zeigt für das ABX_2-System der olefinischen Protonen von (38) einen relativ großen Linienabstand (τ = 3.68, 4.07) verglichen mit denjenigen anderer Bicyclo[2.2.1]hepten-7-spirocyclobutane z.B. (29), (30), (35) und (39) (vgl. Abb. 19, 20, 25). Da die Doppelbindungsprotonen unsymmetrisch im Anisotropiekegel der Ketogruppe liegen, erklärt sich dieser Unterschied leicht. Die Brückenkopfprotonen absorbieren mit einem schmalen Multiplett bei τ = 7.17, während die übrigen Gerüstprotonen ein breites aufgespaltenes Signal um 8.16 geben.



Die Wolff-Kishner-Reduktion [86] von (38) führte zum Olefin (39); als Nebenprodukt entstand dabei auch der gesättigte Bicyclus (40), der außerdem leicht aus (39) durch katalytische Hydrierung an Palladium/Aktivkohle zugänglich ist. Das Nebenprodukt (40), das bei der Wolff-Kishner-Reduktion auftrat, ist offenbar auf eine Reduktion der gespannten Doppelbindung durch Diimid zurückzuführen [87b], das durch Luft-Oxidation des Hydrazins entstanden sein könnte. Das tritt besonders dann in Erscheinung, wenn nach der Huang-Minlon-Variante mit einem großen Hydrazinüberschuß gearbeitet wird [87a].

Die Kohlenwasserstoffe (39) und (40) dienten als Vergleichsverbindungen zum Strukturbeweis von (38) und zur Interpretation des Photoelektronenspektrums von (35) . Im NMR-Spektrum (vgl. Abb. 23) zeigen die olefinischen Protonen von (39) bei $\tau = 4.15$ ein schmales Multiplett des ABX_2-Systems. Die Absorption der Brückenkopfprotonen liegt bei 7.86 . Den Cyclobutanprotonen ist das schmale Signal bei 8.57 zuzuordnen. Die endo-Methylenprotonen des Bicyclus ragen weit in den Anisotropiekegel der gegenüberliegenden Doppelbindung hinein , ihre Signale sind daher zu höherem Feld verschoben ($\tau = 9.38$) während die Signale der unbeeinflußten exo-Methylenprotonen wie bei anderen Norbornanderivaten bei 8.57 liegen und hier genau vom Cyclobutylprotonensignal überlagert werden. Aufgrund der Unterschiede in ihren Umgebungen zeigen die Methylenprotonen ein weit auseinandergezogenes Multiplett eines AA'BB'-Spinsystems, das aus zwei symmetrischen quadruplettähnlichen Liniengruppen besteht.

Das NMR-Spektrum des gesättigten Bicyclus (40) ist wenig charakteristisch und zeigt bei $\tau = 8.12$ ein scharfes Signal für die Cyclobutylprotonen, während für die Absorption der übrigen Gerüstwasserstoffe ein breites Multiplett bei 8.00-8.60 erscheint. (vgl. Abb. 24).

Die Darstellung von Bicyclo[2.2.1]heptadien-7-spirocyclobutan (35) gelang durch Umsetzung des Tosylhydrazons von (38) mit Methyllithium [69]. Im Massenspektrometer zerfällt (35) uncharakteristisch (vgl. Abb. 35). Außer dem Peak des Molekülions (m/e = 132) erkennt man eine H-Abspaltung (M-1), eine CH_3-Abspaltung (M-15) und ein Bruchstück bei m/e = 104, das möglicherweise durch Ethylenabspaltung entstanden sein könnte.

Reaktionen vom Retro-Diels-Alder-Typ sind nicht erkennbar. Die Banden im IR-Spektrum (1650 cm^{-1}, schwach, ν-C=C-as; 1540 cm^{-1}, mittelstark, ν-C=C-s ; 733 cm^{-1}, stark, δ-CH, für cis-disubstituierte Olefine dieser Struktur) ähnlich in ihrer Lage und Intensität den analogen Banden des Norbornadiens [88, 89] (vgl. Abb. 33). Das NMR-Spektrum (vgl. Abb. 25) steht im Einklang mit der Struktur (35) . Das schmale Multiplett bei τ = 3.53 gehört zum ABX_2-System der Olefinprotonen. Die Protonen an den Brückenköpfen ergeben ein symmetrisches Multiplett bei 6.77, die Vierringprotonen absorbieren bei 8.29 .

Tab. 12 : UV-Daten einiger Bicyclo[2.2.1]heptadienderivate

	λ_{max} (nm)				Lsgm.	Lit.
	205	214	220	230	EtOH	90)
(34)	ε = 2100	ε = 1480	ε = 870	ε = 200	EtOH	88)
(35)	206	224	229	237	Pentan	91)
	ε = 1350	ε = 300	ε = 250	ε = 160		

Die Auswertung der UV-Daten von Norbornadien und seinen 7-Spirocyclopropylderivaten (34) deutet auf eine intensive Wechselwirkung der nicht-konjugierten Doppelbindungssysteme hin [88, 90]; eine elektronische Wechselwirkung des Cyclobutanrings mit den Doppelbindungen im Grund- oder im angeregten Zustand ließ sich jedoch anhand der UV-Daten nicht nachweisen, da die UV-Spektren von Norbornadien und (34) nahezu gleich sind [88]. Das in Lösung gemessene UV-Spektrum des 7-Spirocyclobutylderivats (35) (vgl. Abb. 38) zeigt, wie sich auch für Norbornadien beschrieben [90], eine wenig charakteristische, schulterartige Strukturierung, deren langwelliger Teil trotz des unpolaren Lösungsmittels allerdings bathochrom um 7-10 mn verschoben

ist. Das dürfte kaum auf die gesuchte elektronische Wechselwirkung zurückzuführen sein, da dann auch im UV-Spektrum von Bicyclo[2.2.1]heptadien-7-spirocyclopropan ein noch größerer Effekt zu erwarten gewesen wäre (vgl. Tab. 12). Eher dürfte der exocyclische Bindungswinkel des Vierrings die Kraftkonstanten verschiedener Gerüstschwingungen beeinflussen und damit eine Wirkung auf die Schwingungsfeinstruktur der UV-Bande haben. Für eine genaue Auswertung wären Messungen in der Gasphase nötig, da in Lösung die Bandentrennung zu gering ist [90].

Da elektronsiche Effekte zwischen Vierring und Dienteil in (35) nur ein geringes Ausmaß erwarten lassen dürfte nur das Photoelektronenspektrum von (35) hierzu verläßliche Aussagen liefern [92].

4. Übergangsmetall-katalysierte Umlagerungen

Niederwertige Ionen der Übergangsmetalle, besonders der 8. und 9. Nebengruppe des Periodensystems können bei gespannten Kleinringverbindungen Umlagerungen katalysieren. In vielen Fällen laufen diese Reaktionen überraschend leicht ab (Raumtemp. 1 - 12 h). Da dabei oftmals spezifisch Produkte entstehen, deren Bildung nach Orbitalsymmetrie-kontrollierten Synchronmechanismen rein thermisch verboten sind[100-103], wurden anfänglich Überlegungen angestellt, ob durch Interaktion von Metall-d-Orbitalen mit Molekülorbitalen doch symmetrieerlaubte, einstufige Umlagerungsmechanismen für die Katalyse infrage kamen[104], denn die Leichtigkeit der katalytischen Isomerisierungen läßt sich gut mit Synchronprozessen vereinbaren. Diese Erklärungsmöglichkeit verlor jedoch an Bedeutung, als es gelang, Reaktionszwischenprodukte der Katalyse durch Isolierung oder Abfangreaktionen aufzuklären[102,103].

Silber(I)- und Rhodium(I)-Ionen zeigen im allgemeinen die höchste Reaktivität und wurden dementsprechend intensiv auf ihre katalytischen Einflüsse hin untersucht[105].

Die Silberionen können sich ähnlich wie Protonen als elektrophile Teilchen an gespannte σ-Bindungen eines Moleküls addieren; es resultiert ein Silber-substituiertes Carbeniumion, dessen Kohlenstoffgerüst durch kationische Umlagerung verändert wird. Die intermediären Carbeniumionen konnten in einigen Fällen mit geeigneten Nucleophilen abgefangen werden[103].

Rhodium(I)-Komplexe addieren sich oxydativ an gespannte σ -Bindungen zu Rhodium(III)-Komplexen ; danach läuft eine Gerüstumlagerung zu einem anderen Rhodium(III)-Komplex ab, der in manchen Fällen isolierbar ist[102] ; Diese Zwischenstufen zerfallen unter Rückbildung der Rhodium(I)-Komplexe und eines umgelagerten Kohlenwasserstoffs. Aufgrund der verschiedenen Angriffsweise unterschiedlicher Übergangsmetalle führen diese beim gleichen Ausgangsmaterial oftmals zu verschiedenen Produkten.

4.1 Umlagerungsreaktionen unter Katalyse von Gold, Palladium, Silber, Rhodium und Kupfer

In der Literatur der Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen findet sich nur ein Hinweis auf die katalytische Aktivität von Gold-(I)- und Gold(III)-verbindungen gegenüber Derivaten des Bicyclobutans [106].

Metallisches Gold wird von verschiedenen Autoren als besonders inertes Material zur Konstruktion von Strömungsreaktoren für thermokinetische Messungen in der Gasphase vorgeschlagen [21].
Cramers fand bei der Pyrolyse von Hexan und Hexenen in Goldrohren die geringste Kohleabscheidung im Vergleich zu Silber-, Platin- und Edelstahlrohren [22].

Umsomehr überraschten die Ergebnisse, die in einer Strömungsmeßapparatur erhalten wurden, die nach geeigneten Vorbildern [21,22] für die Gasphasenkinetik thermischer Umlagerungen verschiedener gespannter Kohlenwasserstoffe konstruiert worden war ; die Apparatur war mit einem

Goldreaktorrohr ausgestattet und die Umlagerungen darin führten in vielen Fällen nicht zu den bekannten Thermolyseprodukten, sondern weit unterhalb der Pyrolysetemperaturen zu anderen Verbindungen, deren Entstehung über nur eine heterogene Katalyse durch metallisches Gold zu erklären war ; die Stahlrohrverbindungen außerhalb der Reaktorzone zeigten bei gleichen Temperaturen keine katalytische Aktivität, so daß eine Katalyse durch möglicherweise in die Apparatur eingeschleppte Verunreinigungen ausgeschlossen werden konnte.

Über die allgemeine katalytische Aktivität von metallischem Gold ist wenig bekannt. Im wesentlichen wurden nur Goldkatalysierte Hydrierungs-Dehydrierungsreaktionen beschrieben[107] ; es wurde beobachtet, daß Äthylen an Goldoberflächen schwach chemisorbiert wird[108], ein Umstand, der sich auch auf andere Olefine übertragen lassen sollte.

Ein Reaktor aus Palladiumrohr zeigte ebenfalls starke katalytische Einflüsse, während bei Platinrohr kein deutlicher Effekt sichtbar war.
Um die Hypothese der Gold-Katalyse zu prüfen, wurde der thermostabile gespannte Kohlenwasserstoff Snouten (16) mit Golddraht (99.99 proz.) bei 160°C in Benzol 10 Tage behandelt. Die hohe Temperatur und die lange Zeit erwiesen sich wegen der relativ geringen Oberfläche des Drahtes als notwendig. Bei diesem Versuch bildete sich 80% Nenitzescu'scher Kohlenwasserstoff (45), daneben Spuren von Naphthalin, das durch die bekannte Pyrolyse von (16) aus 9,10-Dihydronaphthalin entstanden sein sollte[109]. Bei Verwendung von besonders reiner Goldwolle (99.999 proz.)[110] erhielt man das gleiche Ergebnis. Aus den Funkenspektralanalysen[110]

resultiert für das normale Feingold (99.99 proz.), das für den Strömungsreaktor verwendet wurde folgender Gehalt an bedeutenden Fremdmetallen : 50 ppm Palladium, 50-100 ppm Silber, < 50 ppm Kupfer ; die hochreine Goldwolle enthält hingegen nur < 3 ppm Silber, < 3 ppm Eisen, 5 ppm Platin und Palladium sowie < 0.5 ppm Kupfer. Somit kann als sicher gelten, daß nicht Verunreinigungen des Goldes für die katalytischen Effekte verantwortlich zu machen waren.

Silberfolie katalysierte unter den genannten Bedingungen dieselben Umlagerungen.
Um die hohen Reaktionstemperaturen zu vermeiden und damit auch weniger temperaturbeständige Verbindungen untersuchen zu können, wurde zunächst versucht, an einem Katalysator von 3% Gold bzw. 3% Silber auf Aluminiumoxid [107] umzulagern, jedoch fielen diese Versuche alle negativ aus. Hingegen erwiesen sich lösliche Gold (I)-Olefinkomplexe [111] als gut geeignete Katalysatoren. Leider sind diese Komplexe sehr temperaturempfindlich ; der stabilste Komplex aus Gold(I)-chlorid und Dicyclopentadien, der für die katalytischen Umsetzungen verwendet wurde, ist zwar bei -78°C über Wochen haltbar, zersetzt sich jedoch bei Raumtemperatur innerhalb von zwei Tagen unter Goldabscheidung vollständig. Damit waren der Variation der Reaktionsbedingungen verhältnismäßig enge Grenzen gesetzt.

Der Goldkomplex bewirkte bei Raumtemperatur in max. einem Tag bei allen untersuchten Kohlenwasserstoffen die gleichen Umlagerungen, die auch im Goldreaktor beobachtet wurden. Eine Ausnahme machte Snouten (16) , aus dem Basketen (46)

entstand. Damit ist auch die Bildung des Nenitzescu'schen Kohlenwasserstoffs aus (16) verständlich, denn bei den hohen Temperaturen im Goldreaktor kann das zwischenzeitlich gebildete Basketen (46) sofort die bekannte Thermolyse zu (45) eingehen[112].

Es ist erstaunlich, daß Silberfolie den gleichen Prozess katalysiert, während durch Silber(I)-Ionen eine schnelle Umwandlung von (16) in (46) erfolgt[100]. Ob zwischen (16) und (46) allgemein in Gegenwart von Metallionen ein Gleichgewicht existiert, sollte durch Behandeln von (16) mit Silbersalzen oberhalb der Umwandlungstemperatur von (46) in (45) (80°C) festzustellen sein, da dann der geringe im Gleichgewicht vorhandene Anteil an (46) irreversibel zu (45) umlagern müßte. Der Versuch scheiterte jedoch daran, daß Silbersalze bei diesen Temperaturen bereits nach 2 Tagen den Kohlenwasserstoff oxidativ angreifen und unter Silberabscheidung zersetzen. Möglicherweise sind die intermediär auftretenden Argentocarbeniumionen thermisch nicht ausreichend stabil.

(16) (46) (45)

Bei der Katalyse durch den Goldkomplex täuschte die Konkurrenzreaktion des Komplexzerfalls zunächst ein deutlich sichtbares Gleichgewicht zwischen (16) und (46) vor, jedoch führte eine wiederholte Zugabe von frischem Komplex zu einer quantitativen Umwandlung.

Für die Gold-katalysierte Umlagerung von (16) erschien die Doppelbindung des Moleküls zur Fixierung am Katalysator notwendig, denn die Hydrierungsprodukte von (16) und (46) zeigten unter den angewendeten Bedingungen keine Reaktion. Aus diesem Grunde sollte es möglich sein, ähnlich wie bei der Darstellung des Gold(I)-chlorid-Dicyclopentadien-Komplexes [96], die entsprechenden Goldchlorid-Komplexe von (16) und (46) herzustellen. Dazu wurde der jeweilige Kohlenwasserstoff in Ether bei Raumtemperatur einen Tag mit Gold(I)-chlorid [98] behandelt ; dabei verschwand das gelbe Chlorid und ein farbloser Niederschlag fiel aus. Er konnte anhand der Elementaranalyse und des NMR-Spektrums als der gesuchte Goldchlorid-Komplex des eingesetzten Kohlenwasserstoffs identifiziert werden, wobei der Komplex mit (16) bereits zu 5-10% mit demjenigen des umgelagerten Produkts (46) verunreinigt war. Beide Komplexe zeigten eine wesentlich höhere thermische Stabilität als bisher beschriebene [96]; sie zersetzten sich erst langsam nach dreiwöchigem Stehen bei Raumtemperatur. Die gaschromatographische Analyse des durch wäßr. Kaliumcyanid in Lösung zersetzten Goldkomplexes von Basketen (46) wies auf Spuren von Snouten (16) hin. Inwieweit dieser Effekt auf ein Gleichgewicht zwischen (16) und (46) zurückzuführen ist, oder auf Verunreinigungen von Silbersalzen im Goldchlorid, konnte noch nicht näher ergründet werden ; immerhin war bei der Behandlung von (46) mit dem Goldchlorid-Dicyclopentadien-Komplex kein (16) zu entdecken.

Das NMR-Spektrum des Goldchlorid-Snoutenkomplexes ist dem des Snoutens sehr ähnlich ; außer den Absorptionen der

Olefinprotonen sind alle Signale um 0,3-0,4 ppm zu niedrigerem Feld verschoben; die Signalformen blieben unverändert (vgl. Abb. 26, τ = 8.15, 7,60, 6,50). Das Multiplett des olefinischen ABX_2-Systems bei 3.55 ist gegenüber dem von (16) nur um 0,08 ppm verschoben. Im NMR-Spektrum des Goldchlorid-Basketen-Komplexes (vgl. Abb. 27) hingegen sind die olefinischen Linien bei 3,65 um 0,1 ppm zu höherem Feld verschoben, während die übrigen Gerüstprotonen wiederum um 0,1 - 0,4 bei tieferem Feld absorbieren (τ = 6,05, 6,65, 7,10). Obwohl, wie man annehmen sollte, das Goldion in beiden Molekülen durch die Doppelbindung komplexiert sein sollte, ist die Lage der Vinylsignale nicht charakteristisch. Reinheimer[96] berichtete über die NMR-Spektren von Goldchlorid-Cycloalkenkomplexen ebenfalls von Verschiebungen sowohl zu höherem Feld als auch zu tieferem Feld im Vergleich zu den Spektren der unkomplexierten Kohlenwasserstoffe. Eine nähere Aussage über die Stelle der Komplexierung und damit Aufschlüsse über Umlagerungsmechanismen sollten die IR-Spektren der Komplexe erwarten lassen. Es gelang bisher jedoch nicht, IR-Spektren aufzunehmen, da die Komplexe durch Kaliumbromid (Preßling oder Fenster für Filmspektren) sofort zersetzt wurden. Auch Polyethylen war nicht geeignet, da damit wegen der schlechten Löslichkeit der salzartigen Komplexe keine durchlässigen Preßlinge erhalten werden konnten. Daher ließ sich bisher nicht entscheiden, ob im Snouten die Komplexierung an der Doppelbindung oder der gespannten Bicyclopropyleinheit erfolgt.

Es überraschte zunächst, daß zwischen (16) und (46) Silber(I)- und Gold(I)-Ionen die entgegengesetzten Umlagerungen katalysieren. Möglicherweise bestimmt die thermodynamische Stabilität der Kohlenwasserstoff-Übergangsmetallkomplexe die Reaktionsrichtung im Metallionen-katalysierten Gleichgewicht zwischen (16) und (46). Demnach wäre der Goldkomplex von (46) stabiler als der von (16), während bei den Silberkomplexen die Verhältnisse umgekehrt liegen sollten. Tatsächlich läßt sich mit Silbertetrafluoroborat in Chloroform bzw. mit Silberperchlorat in Benzol ein stabiler Komplex von (16) gewinnen, gleich, ob man (16) oder (46) als Ausgangsmaterial wählte [99]. Das NMR-Spektrum des Snouten - Silber - tetrafluoroborat-Komplexes ist wiederum dem des Snoutens sehr ähnlich.
Die Olefinprotonen absorbieren bei $\tau = 3.80$, die übrigen Gerüstprotonen bei 7.30, 8.50 und 9.05, wobei in diesem Falle alle Signale zu höherem Feld verschoben sind. Für den Komplex mit Silberperchlorat ergeben sich fast die gleichen Werte. Auch von diesen Komplexen waren aus den oben genannten Gründen bisher keine IR-Spektren zu erhalten.

Goldkatalysierte Umlagerungen wurden nicht nur für (16) beobachtet (vgl. Tab. 13). Diademan (4) lagert sich in Gegenwart des Goldchlorid-Dicyclopentadien-Komplexes innerhalb von 10 min in Snouten (16) um. Diese Wirkung von Gold(I) ist analog derjenigen von Rhodium(I)-Komplexen auf Diademan [49]. Dispirodecadien (3) lieferte im Gegensatz zu dem Verhalten mit Silber(I)- und Rhodium(I)-Verbindungen mit Gold(I) mehr als 90% Tetralin (10) und nur wenig o-Ethylstyrol. Aus Bicyclohexandispirocyclopropan (5) entstand wie bei der Silber(I)-Katalyse der Kohlenwasserstoff (47). Eine gegenseitige Umwandlung von Pentacyclo-

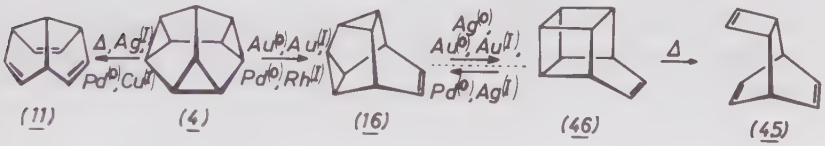
Tab. 13 : Reaktionen unter Katalyse von Gold, Silber, Palladium und Kupfer

Ausgangs-material	Bedingungen	Temp. °C	Kontaktzeit Reakt.-zeit	Produkte, rel. Ausbeuten
(3)	a	100	10 sec	(10), 96 % + (9), 4 %, evtl. Thermolyse
	d	20	24 Stdn	(10), 98% + (9), 2%, evtl. Verunreinigungen
	h	100	10 sec	(10), 89% + (9), 11%
	i	20	24 Stdn	(3), 46% + (10), 54%
(4)	a	100	10 sec	(4), 50% + (11), 5% + (16), 45%
	a	170	3 sec	(4), 30% + (11), 17% + (16), 53%
	d	20	10 min	(16), 100%
	h	100	10 sec	(4), 2% + (11), 8% + (16), 90%
	i	20	48 Stdn	(4), 35% + (11), 60% + (16), 5% (Verunr.)
	f	20	10 min	(11), 100%, nach Behandeln mit wäßr. NH_3 [49]
(44)	a	400	20 sec	Benzol + Bicyclopropyliden, Thermolyse
	d	20	48 Stdn	(44), 100%
(16)	a	170	20 sec	(16), 89% + (45), 10% + Naphthalin, 1%
	a	270	20 sec	(16), 25% + (45), 70% + Naphthalin, 5%
	b	160	10 Tage	(16), 30% + (45), 70% + Naphthalin, Spur
	c	160	5 "	(16), 60% + (45), 40%
	g	160	10 "	(16), 55% + (45), 45%
	d	20	24 Stdn	(16), 65% + (46), 35%
	e	20	24 "	Komplexbildung, 8% mit (46)
	h	220	20 sec	(16), 100%
	i	20	48 Stdn	(16), 100%
(46)	a	100	10 sec	(46), 97% + (45), 3%, Thermolyse
	d	20	24 Stdn	(46), 100%
	e	20	24 Stdn	Komplexbildung, nach Zersetzung (46) + Spur (16)
	f	20	6 Stdn	(16), 100% [100]
	h	100	10 sec	(46), 7% + (16), 92% + (45), 1%
	i	20	24 Stdn	(46), 100%
(5)	a	100	10 sec	(5), 53% + (47), 47%
	a	160	3 "	(5), 18% + (47), 73% + (7), 9%
	d	20	24 Stdn	(5), 86% + (47), 14%
	h	100	10 sec	

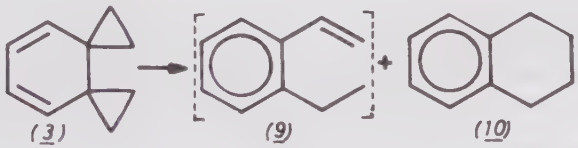
Bedingungen :

a) Goldreaktor
b) Golddraht 99.99%/Benzol
c) Goldwolle 99.999%/Benzol
d) $Au(C_{10}H_{12})Cl/CDCl_3$
e) $AuCl/Et_2O$
f) $AgBF_4/CDCl_3$ bzw. $AgClO_4$/Benzol
g) Silberfolie/Benzol
h) Palladiumreaktor
i) $[Cu(COD)Cl]_2$/Tetrahydrofuran

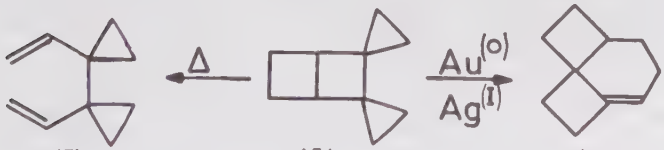
decan (17) und exo-endo-Bishomobarrelen (43), wie sie durch Rhodium(I) katalysiert wird, konnte bei Verwendung von Goldkomplexen nicht beobachtet werden. (43) bildete mit Goldchlorid bei -30°C einen sehr instabilen Komplex, der sich unter Abscheidung von Gold zersetzte und ausschließlich (43) zurückließ. Auch Bicyclopropyl und Bicyclooctandispirocyclopropan (44) erwiesen sich gegenüber Gold und Goldkomplexen als stabil; (44) zerfiel bei 400°C im Goldreaktor im Sinne einer normalen thermischen Retro-Diels-Alder-Reaktion in Benzol und Bicyclopropyliden.



(11) (4) (16) (46) (45)

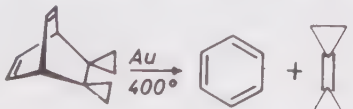


(3) (9) (10)



(7) (5) (47)

Ähnlich wie metallisches Gold wirkte auch metallisches Palladium, während Platin kaum katalytische Effekte zeigte. In einem geheizten Palladium-Strömungsreaktorrohr lagerte sich Diademan (4) zum größten Teil in Snouten (16) um, jedoch entstand hierbei bereits ein deutlicher Anteil (8%) an Triquinacen (11), dem



(44)

Produkt der Thermolyse und Silber(I)-Katalyse. Bei Dispirodecadien war der Effekt ähnlich ; neben dem Hauptprodukt Tetralin (10) fielen bereits 11% o-Ethylstyrol (9) an. Entgegen den Ergebnissen bei metallischem Gold und Silber katalysiert Palladium die Umlagerung von Basketen (46) in Snouten (16). Weitere Untersuchungen erfordert das Bicyclohexandispirocyclopropan (5), von dem nach dem Kontakt mit dem Palladiumrohr weder (5) noch irgendein anderes Produkt im Gaschromatographen nachweisbar war ; vom Produkt (47) der Gold- und Silberkatalyse waren allenfalls Spuren am Rande der Nachweisgrenze zu finden.

Es erschien interessant, auch den Einfluß von Kupfer(I)-Ionen auf einige der genannten Verbindungen zu untersuchen, um die Effekte verwandter Elemente derselben Nebengruppe vergleichen zu können. Als Katalysator bot sich hierfür der Kupfer(I)-chlorid-Cycloocta-1,5-dien-Komplex [97] an, der in Tetrahydrofuran einigermaßen gut löslich ist. Von den in dieser Arbeit untersuchten Kohlenwasserstoffen ergaben nur Diademan (4) und Dispirodecadien (3) mit dem Kupfer(I)-Komplex Umlagerungsprodukte. (4) lieferte langsam Triquinacen (11) während (3) langsam ausschließlich zu Tetralin umlagerte.

Aus dem bisher erarbeiteten Material über Gold-, Silber-, Palladium-, Rhodium- und Kupfer-katalysierte Umlagerungen läßt sich ableiten, daß die Elektronenkonfiguration für die Produktbildung eine wesentliche Rolle spielt. Silber, Rhodium und Palladium besitzen ähnliche Atomgrößen, zeigen aber sehr unterschiedliche Effekte bei den Umlagerungen von (4), (16) und (46). Daneben wirkt sich z. B. bei den Elementen der 1. Nebengruppe, die alle die gleiche Konfiguration der Außenelektronen aufweisen, deutlich

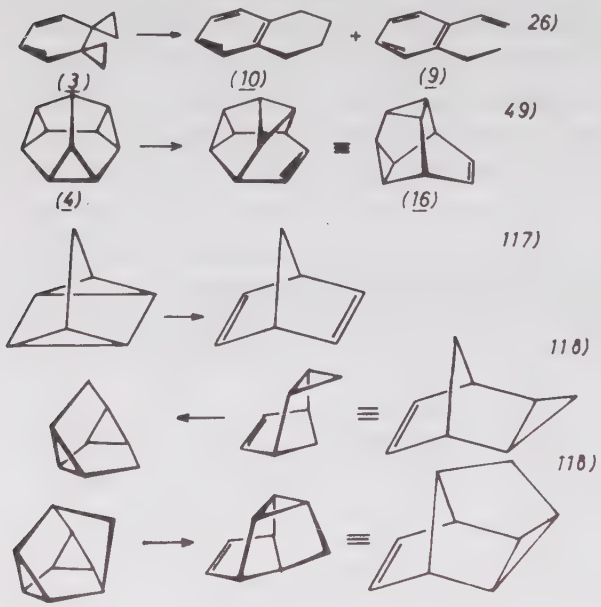
die Ionengröße auf die Art der Produkte aus. Die relativ kleinen Ionen von Kupfer und Silber katalysieren beispielsweise die Umlagerung von (4) in Triquinacen (11), was einen Angriff von der Sechsringseite des Moleküls (4) voraussetzt und sicher durch die große Tendenz von (11) zur Komplexbildung mit Silber[116] und möglicherweise Kupfer unterstützt wird. Goldionen, die zusätzlich um 14 f-Elektronen größer sind, greifen (4) offenbar von der Fünfringseite an und führen damit wie auch Rhodium(I)-ionen zu (16). Nähere Einblicke in den Umlagerungsmechanismus, besonders der Gold-Katalyse, sollten Abfangreaktionen möglicher kationischer Zwischenstufen bringen. Jedoch werden solche Untersuchungen erschwert durch die große Temperaturempfindlichkeit der verfügbaren Katalysatorkomplexe und dadurch, daß die Komplexe nur in wenigen organischen Lösungsmitteln ausreichend gut löslich sind [96].

Die Beobachtung, daß Rhodium(I)-Komplexe bei Diademan (4) eine Umlagerung zu Snouten (16) katalysieren [49] oder bei Dispirodecadien (3) eine Isomerisierung zu o-Ethylstyrol (9) und Tetralin (10) bewirken [26], legt die Vermutung nahe, daß diese Komplexe s-cis-fixierte und überbrückte gespannte Bicyclopropyleinheiten angreifen können. In der Literatur sind Rhodium(I)-Katalysen an weiteren Verbindungen beschrieben, die solche Strukturelemente enthalten (vgl. Tab. 14)[117,118]. In den meisten Fällen bildet sich aus der Bicyclopropyleinheit ein Cyclohexenring, formal analog zur thermischen Isomerisierung des unsubstituierten Bicyclopropyls zu Cyclohexen [19].

Snouten (16), das seinerseits aus Diademan (4) durch Rhodium(I)-Katalyse entstand, enthält noch eine intakte, verbrückte

Bicyclopropyleinheit, die ebenfalls gegenüber Rhodium(I)-Komplexen instabil sein sollte.

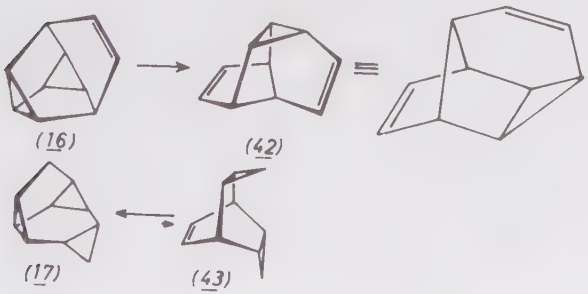
Tab. 14 : Rhodium(I)-Katalysen an Verbindungen mit s-cis-fixierten Bicyclopropyleinheiten



Als eine Lösung von (16) in Deuteriochloroform mit 5 mol% dimeren Rhodiumdicarbonylchlorid versetzt und auf 60°C erhitzt wurde, konnte NMR-spektroskopisch verfolgt werden, wie (16) langsam verschwand und dementsprechend ein neues Produkt gebildet wurde. Nach 22 h waren 37% umgelagert ; die Reaktion schien sich zu verlangsamen, denn nach 48 h betrug der Umsatz nur 52% und kleine Mengen eines flockigen

Polymeren hatten sich gebildet [119]. Zur Aufarbeitung wurden alle flüchtigen Anteile durch Umkondensieren bei 0,01 Torr abgetrennt und gaschromatographiert. Dabei wurde neben Spuren Naphthalin als einziges Umlagerungsprodukt Tetracyclo[4.4.0.$0^{2,8}$.$0^{5,7}$]deca-3,9-dien (42) [120] gefunden, das anhand seines NMR-Spektrums identifiziert wurde. Auch Rhodium-Norbornadien-chlorid und Iridiumtricarbonylchlorid katalysierten die Reaktion, jedoch verlief sie in diesen Fällen 7 bzw. 11 mal langsamer.

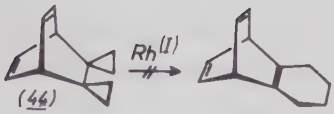
Um zu prüfen, ob sich bei der Umlagerung ein Gleichgewicht einstellt, wurde auch (42) mit Rhodium-Katalysatoren behandelt ; nach 24 h wurde die Bildung geringer Mengen von Naphthalin beobachtet. Allerdings war die Geschwindigkeit dieser Umlagerung vergleichbar derjenigen der bekannten thermischen Isomerisierung von (42) zu 9,10-Dihydronaphthalin mit anschließender Dehydrierung [121,120]. Die Verlangsamung der obengenannten Reaktion wies daher nicht auf ein Gleichgewicht, sondern auf eine Zersetzung des Katalysators hin, denn nach Zusatz von frischem Katalysator lief die Reaktion weiter ab.



Die Richtung der Rhodium-katalysierten Umlagerungen wird offenbar von der thermodynamischen Stabilität der Produkte bestimmt, denn auch die Bildung von Verbindungen mit überbrückter Bicyclopropyleinheit aus entsprechenden Cyclohexenderivaten wurde beobachtet [118] (s. Tab. 15). Im Falle des Pentacyclodecans (17), das ein überbrücktes trans-Trishomobenzol darstellt, war eine Gleichgewichtseinstellung direkt nachweisbar. Mit Rhodiumdicarbonylchlorid entstand unter den oben genannten Bedingungen aus (17) nach 16 Tagen 4% endo, exo-Bishomobarrelen (43) [122]. (43) jedoch reagierte unter diesen Bedingungen innerhalb 1 h fast quantitativ zu (17) (nach 15 min 49 proz. Umsatz). Diese Isomerisierung eröffnete einen bequemen Darstellungsweg für (17), das bisher nur durch Photoisomerisierung aus (43) in mäßiger Ausbeute zugänglich war [52]. Mit Rhodium-Norbonadien-chlorid verlief diese Umlagerung ebenfalls langsamer, nach 88 h war erst ein Umsatz von 28% erreicht.

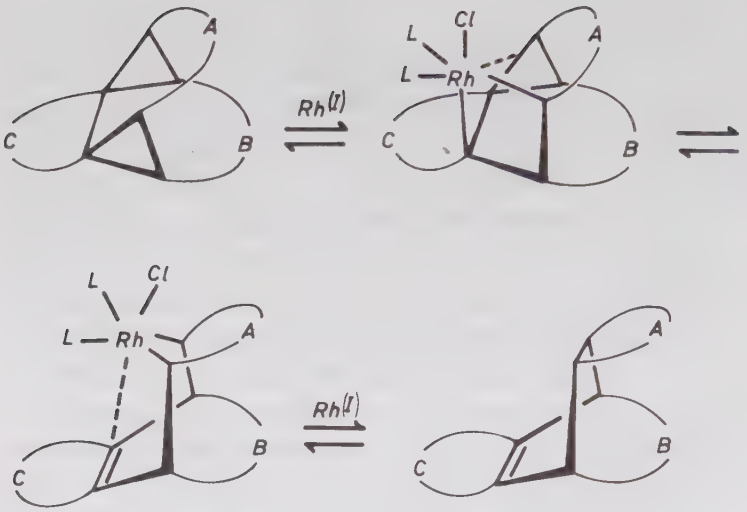
Tab. 15 : Rhodium-katalysierte Umlagerungen bei 60°C in Chloroform

Ausgangsmaterial	Katalysator	Produkt	Umsatz	Zeit	rel. Geschwindigkeitskonstante (halbquantitativ)
(16)	$Rh(CO)_2Cl$	(42)	37%	22 h	6,7
(16)	Rh(NOR)Cl	(42)	23%	65 h	1,0
(16)	$Ir(CO)_3Cl$	(42)	5%	8 d	0,6 (Komplex schlecht löslich)
(17)	$Rh(CO)_2Cl$	(43)	59%	15 min	1100
(17)	Rh(NOR)Cl	(43)	28%	88 h	1,3
(43)	$Rh(CO)_2Cl$	(17)	4%	16 d	-
(43)	Rh(NOR)Cl	(17)	0,2%	16 d	-
(4)	$Rh(CO)_2Cl$	(16)	-	-	14,5 [49]



Das Bicyclooctadienderivat (44) [26] reagierte mit dem Rhodium-Dicarbonylchlorid-Komplex unter Gasentwicklung ; wahrscheinlich verdrängten die Doppelbindungen in (44) Kohlenmonoxid aus dem Komplex und fungierten selbst als Ligand. Jedoch zeigte (44) unter den obengenannten Bedingungen selbst in 10 Tagen keine Tendenz zu Umlagerungen. Dabei mögen sterische Faktoren eine Rolle spielen, denn im Dispirodecadien (3) läuft eine derartige Umlagerung ab [26].

Die erwähnten Befunde und die Beobachtungen anderer Autoren [117,118] machen für die Rhodium(I)-katalysierten Umlagerungen einen allgemeinen Mechanismus wahrscheinlich, der auf Vorschlägen von Katz [118], Hoogeveen [117] und Halpern [102] beruht. Bei Systemen mit überbrückten, s-cis-fixierten Bicyclopropyleinheiten ist anzunehmen, daß sich der Rhodium(I)-Komplex zunächst oxidativ an die gespannte σ-Bindung eines Dreirings addiert und einen Rhodium(III)-Komplex bildet. Dieser Komplex kann sich umlagern, wobei der zweite, eng benachbarte Dreiring mit einbezogen wird ; aus der ehemaligen zentralen Bicyclopropylbindung wird eine Doppelbindung, die durch eine Komplexbindung mit dem Zentralion zur Stabilisierung dieser Zwischenstufe beitragen könnte. Beim Zerfall dieser Spezies wird zwischen den C-Atomen, die an das Rhodium gebunden



waren, eine neue Bindung geknüpft und dadurch ein Cyclohexenring geschlossen. Offenbar sind alle Reaktionsschritte reversibel. Bei der entgegengesetzten Reaktion kann der Komplex am Cyclohexensystem zunächst durch die Doppelbindung sterisch so günstig fixiert werden, daß er die gegenüberliegende Sechsringbindung angreifen kann ; von da aus können die übrigen Schritte rückwärts durchlaufen werden.

In allen Fällen reichten für die Umlagerungen katalytische Mengen der Katalysator-Komplexe aus. Reaktionen mit Carbonylinsertion, wie man sie bei Behandlung von Cubansystemen mit Rhodiumdicarbonylchlorid fand [102], wurden nicht beobachtet.

Interessant ist der Befund, daß nicht nur Metallionen in Lösung, sondern auch glatte Oberflächen der reinen Metalle stark kata-

lytisch aktiv sein können. Diese Ergebnisse lassen sich mit der Elektronengas-Theorie des metallischen Zustandes in Einklang bringen, die das Metall als Gitter positiv geladener Atomrümpfe , als Kationen beschreibt, die von freibeweglichen und damit stark polarisierbaren Elektronen umgeben sind. Die Chemisorption der Kohlenwasserstoffmoleküle an der kationischen Metalloberfläche könnte daher Gelegenheit zu kationischen Umlagerungen im Molekül geben. Da es sich um nackte Kationen ohne anionischen Partner handelt, sollten diese Umlagerungen durchaus anders verlaufen können, als bei Katalyse durch gelöste Verbindungen dieser Metallkationen, denn durch die Gleichgewichtsbeziehungen der Umlagerungen können sekundäre Prozesse produktbestimmend werden. Zum Beispiel lagert (16) mit Silberfolie in der Hitze über (46) nach (45) um, während gelöste Silberionen gerade die umgekehrte Reaktion von (46) nach (16) katalysieren ; diese Unterschiede können auf die bereits diskutierten verschiedenen Komplexbildungstendenzen der Kohlenwasserstoffe zurückgeführt werden.

Unterschiede in den Elektronenkonfigurationen der freien Metalle wirken sich offensichtlich ebenfalls aus, denn im Palladiumrohr lagert Basketen (46) wie mit Silber(I)-Ionen in Snouten (16) um ; während an Gold- und Silberoberflächen die Reaktion in umgekehrter Richtung verläuft ; (16) zeigt an Palladium auch bei höheren Temperaturen keine Tendenz, den Nenitzescu'schen Kohlenwasserstoff (45) zu bilden.

Die negativverlaufenden Versuche, in einem Reaktor aus Platinmetall an den genannten Kohlenwasserstoffen Umlagerungen zu katalysieren, bedeuten nicht unbedingt, daß metallisches Platin

generell inaktiv ist. Erstens müssen die Effekte nicht so auffällig wie bei den anderen untersuchten Metallen sein, zweitens wurde kürzlich im Rahmen einer Triamantansynthese über eine solche Umlagerung im präparativen Maßstab berichtet [123].

Da das Goldrohr Bestandteil einer Strömungsapparatur für kinetische Untersuchungen in der Gasphase war, bot sich an, die heterogenen Katalysen quantitativ zu verfolgen. Die Kohlenwasserstoffe (3), (4), (5) und (16) wurden untersucht. Die hierbei gemessenen Geschwindigkeitskonstanten zeigten jedoch außergewöhnlich hohe statistische Schwankungen in der Größenordnung von 30%. Offenbar ist die radiale Teilchendiffusion, die in die Reaktionsgeschwindigkeit mit eingeht, von unkontrollierbaren Einflüssen abhängig, die in Eigenschaften der für homogene Reaktionen konstruierten Apparatur begründet liegen.
Wegen der festliegenden Größe der aktiven Reaktorfläche sind die erhaltenen kinetischen Daten nur für Vergleiche innerhalb desselben Meßsystems verwendbar. Überraschend war, daß die ermittelten formalen Aktivierungsparameter aller untersuchten Verbindungen im Rahmen der weiten Fehlergrenzen gleich waren. Alle Aktivierungsenergien lagen im Bereich von 10-18 kcal/mol, die präexponentiellen Faktoren um 20 000, was einer stark negativen Aktivierungsentropie entspricht. Wie diesen Ergebnissen entnommen werden kann, liegen die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte nicht unbedingt in dem chemischen Prozess der Umlagerungen, die von Verbindung zu Verbindung verschieden sein dürften, sondern in apparatebedingten Diffusionsgeschwindigkeiten. Die geringe Aktivierungsenergie weist auf die leicht ablaufende katalysierte Reaktion hin ; dabei muß allerdings berücksichtigt werden, daß in diesen Zahlenwert die Temperaturabhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit mit eingegangen ist, die nicht einer exponentiellen Abhängigkeit folgt.

Stark negative Aktivierungsentropiewerte werden allgemein bei heterogenen Katalysen erwartet und resultieren aus dem Verlust an Freiheitsgraden, den der aktivierte Komplex im adsorbierten Zustand erleidet [124].
Außerdem sollte für den kleinen präexponentiellen Faktor das kleine Verhältnis von aktiven Rohroberflächenstellen zu Gasteilchen im Rohrvolumen mitverantwortlich sein, da es die größte theoretisch mögliche Reaktionsgeschwindigkeit begrenzt.

Aus diesen Überlegungen scheint eine weitere Interpretation der kinetischen Messungen im Hinblick auf die Chemie der katalysierten Umlagerungen wenig erfolgversprechend.

Die katalytischen Reaktionen im Strömungsreaktorrohr aus Edelmetall ließen sich durch hohe Strömungsgeschwindigkeiten bzw. kurze Kontaktzeiten gegenüber thermischen Umlagerungsreaktionen zurückdrängen. Bei höheren Temperaturen verlaufen zwar beide Reaktionstypen schneller, jedoch ist bei kurzen Kontaktzeiten für die Moleküle die Wahrscheinlichkeit geringer, an der Rohrwand katalysiert zu reagieren als durch Stöße mit Trägergasmolekülen Energie für thermische Umlagerungen übertragen zu bekommen. Daher dürften Messungen der Kinetik thermolytischer Reaktionen in Edelmetallrohren von Fehlern durch katalytische Nebenreaktionen beeinflußt sein, die mit steigenden Kontaktzeiten größer werden und möglicherweise die thermischen Reaktionen vollständig überlagern.

C Experimenteller Teil

1. Allgemeines

Die H^1-NMR-Spektren wurden aufgenommen mit den Spektrometern A-60, HA-100 und EM-360 der Firma Varian-Associates, Palo Alto, Calif., USA.

Die chemischen Verschiebungen in den Spektren sind als τ-Werte angegeben, Bezugspunkte sind Tetramethylsilan (τ = 10.00 ppm) oder Benzol (τ = 7.25 ppm).

Die Abkürzungen für die Signalform haben folgende Bedeutung : s : Singulett, dd : Doppeltes Dublett, t : Triplett, m : Multiplett.

Die IR-Spektren wurden mit dem Gitter-Spektrometer Modell 257 der Firma Perkin-Elmer gemessen.

Die Massenspektren lieferten die Spektrometer CH-4 und CH-7 der Firma Varian-MAT, Bremen

Zur Aufnahme der UV-Spektren diente das Gerät Cary-14 der Firma Varian-Associates .

Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte mit dem Schmelzpunkt-Mikroskop der Firma Reichert, Wien sowie mit dem "Fus-O-Mat" der Firma Heraeus, Hanau.

Für die gaschromatographischen Arbeiten wurden folgende Geräte verwendet :
Analytischer Gaschromatograph Typ L-402 der Firma Siemens, mit Zweikanal-FID für 1/8"-Trennsäulen, Trägergas : Stickstoff.

Analytischer Gaschromatograph Typ 810 der Firma F+M-Hewlett-Packard, mit Zweikanal-FID für 1/8"- und 1/4"-Trennsäulen, Trägergas : Stickstoff.

Präparativer Gaschromatograph Typ 920 der Firma Varian-Associates, mit WLD, für 1/4" - und 3/8" -Trennsäulen, Trägergas : Wasserstoff.

Als Trägermaterial für die flüssige Phase diente bei 3/8" -Säulen Chromosorb-W-AW-DMCS, 60-80 mesh, für 1/4" - und 1/8" - Säulen Chromosorb-W-AW-DMCS, 80-100 mesh.

Die mikroanalytischen Arbeiten wurden von Herrn Beller in der mikroanalytischen Abteilung des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Göttingen ausgeführt.

Die feinmechanischen Arbeiten, insbesondere zur Konstruktion der Strömungsmeßapparatur für kinetische Messungen, leistete Herr Bielefeld von der Werkstatt des Organisch-Chemischen Instituts.

2. Versuchsvorschriften

2.1 Modifizierte Darstellung von 1,1'-Dihydroxybicyclobutyl und Spiro[3.4]octan-5-on (20)

Cyclobutanon wurde nach der Vorschrift von Vogel [66] pinacolisiert ; dabei wurde das Reaktionsgemisch sehr kräftig durchgerührt. Erst nachdem bei Raumtemp. die stark exotherme Reaktion abgeklungen war, wurde im Wasserbad unter Rückfluß gekocht. Die Hydrolyse erfolgte ebenfalls unter kräftigem Rühren. Das gesamte Reaktionsgemisch wurde anschließend in die Hülse eines Soxhlet-Extraktors gefüllt und 24 h mit Benzol extrahiert. Die weitere Aufarbeitung nach Vorschrift ergab eine Ausbeute von 59% an 1,1'-Dihydroxybicyclobutyl (Lit.: 42% [66]). Außerdem fiel aus der Mutterlauge nach Abdestillieren des Benzols ein öliger Rückstand an, der genau wie die kristalline Hauptfraktion zu Spirooctanon (20) weiterverarbeitet wurde. Die beschriebene Weiterverarbeitung zu (20) wurde leicht verändert, indem das Reaktionsgemisch sofort nach dem Zusammengeben der Komponenten einer Wasserdampfdestillation unterzogen wurde ; bevor man das Destillat extrahierte, wurde es mit Kochsalz gesättigt. Die Ausbeute an Spirooctanon betrug 61% ; zusammen mit dem Produkt aus dem öligen Rückstand der Vorstufe erreichte die gesamte Ausbeute 74% (Lit.: 56%).

2.2 Darstellung von 6-Bromspiro[3.4]octan-5-on-ethylenketal (23a)

Analog der allgemeinen Vorschrift von Garbisch [68] wurden zu einer gut gerührten Lösung von 15.20 g (0.123 mol) Spirooctanon (20) in 155 ml wasserfreiem Ethylenglycol bei Raumtemp. wenige Tropfen Brom gegeben und von außen mit einem Föhn auf etwa 40°C erwärmt, bis die rotbraune Färbung verschwand. Dann wurde der

Rest von 19.70 g (0.123 mol) Brom so langsam zugetropft, daß immer nur eine schwache Rotbraunfärbung verblieb. Dabei schied sich nach einiger Zeit das Bromketal (23a) flüssig ab. Die Reaktionsmischung wurde in ein Gemisch von 120 ml Pentan und 30 g trockenem Natriumcarbonat gerührt und abgewartet, bis die Kohlendioxidentwicklung beendet war (etwa 10 min). Anschließend wurden 155 ml Wasser zugesetzt, die wäßr. Phase einmal mit 50 ml Pentan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und das so erhaltene Rohbromid (23a) weiterverwendet.

Rohausbeute : 35 g

NMR (60MHz, CCl_4) : τ = 5.9 (m, 3 h) ; 7.5-8.5 (m, 8 H) ;

2.3 Darstellung von 5-Oxospiro[3.4]oct-6-en-ethylenketal (23b)

Zu einer Lösung von 23 g Natriumhydroxid in 92 ml Methanol wurden 35 g des rohen Bromketals (23a) gegeben, worauf sich das Gemisch sofort gelb färbte, und 2 d unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch in 180 ml ges. Natriumchloridlösung gegossen. Die wäßr. Phase wurde fünfmal mit je 40 ml Pentan extrahiert. Wegen der ausgefallenen polymeren Produkte mußte zum Abtrennen der Phasen zentrifugiert werden. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand fraktioniert.

Ausbeute : 12.8 g (63%, bezogen auf Spirooctanon)

Sdp. 92°C / 14 Torr

NMR (60 MHz, CCl_4) : τ = 4.23 (m, 1 H) ; 4.46 (m, 1 H) ;
6.09 (m, 2 H) ; 7.45-8.65 (m, 6 H)

Analyse : $C_{10}H_{14}O_2$ (166) Ber. C 71.39 H 9.59
Gef. C 70.92 H 9.60

2.4 Darstellung von Spiro[3.4]oct-6-en-5-on (23)

13.60 g (0.082 mol) Spirooctenonketal (23a) wurden mit dem gleichen Volumen 3 proz. Schwefelsäure 5 min bei Raumtemp. intensiv geschüttelt, wobei sich unter leichter Erwärmung eine homogene Phase bildete. Anschließend wurde mit Natriumchlorid gesättigt und fünfmal mit je 30 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumhydrogencarbonat entsäuert und über Natriumsulfat getrocknet. Danach destillierte man das Lösungsmittel ab und fraktionierte den Rückstand.

Ausbeute : 7.9 g (79% bezogen auf Spirooctenonketal, 53% bezogen auf Spirooctanon)

Sdp. : 73°C / 14 Torr

NMR (60 MHz, CCl_4) : τ = 2.5 (m, 1 H) ; 4.0 (m, 1 H) ; 7.2 (t, 2 H) ; 7.35-8.45 (m, 6 H)

IR(Film) : ν-C=C : 1585 cm^{-1} ; ν-C=O : 1697 cm^{-1}

Massenspektrum : Molekülion bei m/e = 122

UV (Pentan) : 213 nm, $\varepsilon = 10^4$; 326 nm, ε = 27 ; 336 nm, ε = 30 ; 353 nm, ε = 24 ; 370 nm, ε = 9

Analyse : $C_8H_{10}O$ (122) Ber. C 78.65 H 8.25
Gef. C 78.63 H 8.22

2.4.1 Darstellung von 5-Hydroxyspiro[3.4]oct-6-en (24)

Eine Lösung von 7.90 g (0.085 mol) Spirooctenon (23) in 250 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wurde auf 0°C gekühlt ; innerhalb

von 15 min wurden 56 ml einer 0.77 molaren Lösung von Aluminiumhydrid in Tetrahydrofuran [71] zugetropft und anschließend noch 30 min gerührt. Zur Hydrolyse wurden nacheinander langsam 1.3 ml Wasser, 1.3 ml 15 proz. Natronlauge und wieder 4 ml Wasser zugesetzt und gut mit Tetrahydrofuran gewaschen; der Niederschlag wurde abfiltriert, das Filtrat über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand fraktioniert.

Ausbeute : 5.8 g (74%)

Sdp. : 77-79°C/14 Torr

NMR (60 MHz, CCl_4) : τ = 4.27 (m, 2 H) ; 5.09 (m, 1 H) ; 6.94 (breites, 1 H); 7.62 (m, 2 H) ; 8.16 (m, 6 H)

IR (Film) : ν-C=C 1610 cm^{-1}

2.5 Darstellung von 5-Chlorspiro[3.4]oct-6-en (25)

In einem mit Eis-Kochsalz-Mischung gekühlten Kolben, der mit einer Silicon-Septum-Dichtung verschlossen war, befand sich eine Lösung von 1.0 g (8.0 mmol) Spirooctenol (24) und 1.98 g Pyridin (24.0 mmol) in 10 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran. Durch die Dichtung wurde mit Hilfe einer 5 ml-Injektionsspritze im Laufe von 15 min 1.42 g (12.0 mmol) frisch destilliertes Thionylchlorid zugetropft. Dabei fiel ein farbloser, kristalliner Niederschlag von Pyridinhydrochlorid aus. Anschließend wurde noch 1 h bei Raumtemp. weitergerührt, wobei sich die Mischung leicht braun färbte, und dann die Reaktionslösung vom Rückstand abpipettiert, das Lösungsmittel bei Raumtemp. i. Vak. unter Feuchtigkeitsausschluß abgezogen und der Rückstand bei 0.01 Torr in eine auf -78°C gekühlte Falle umkondensiert ; das farblose Kondensat färbte sich

sich bei Raumtemperatur langsam wieder braun. Es wurde sofort weiterverarbeitet.

Rohausbeute : 0.8 g

NMR (60 MHz, CCl_4) : τ = 4.1 (m, 2 H) ; 5.2 (m, 1 H) ; 7.3-8.4 (m, 8 H)

2.7 Darstellung von 7-Brom-Spiro[3.4]oct-5-en (21) [64]

Man löste 1.0 g (9.2 mmol) Spirooctan (19) in 10 ml wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff und fügte 1.8 g (10.0 mmol) N-Bromsuccinimid zu. Das Reaktionsgefäß wurde in einem Ölbad auf 80°C erwärmt mit 10 mg Azo-bis-isobutyronitril versetzt, als die Lösung leicht siedete. Nach etwa einer Minute sprang die Reaktion an, erkennbar am stärkeren Schäumen. Sie war nach 30 min abgeklungen. Das Reaktionsgemisch wurde sofort abgekühlt, vom Succinimid abfiltriert, das Lösungsmittel unter Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemp. i. Vak. abgezogen und der braune, flüssige Rückstand sofort weiterverarbeitet, Rohausbeute : 1.85 g .

NMR (100 MHz, CCl_4) : τ = 3.9-4.5 ; 5.01 ; 7.25-7.75

2.6 Darstellung von Spiro[3.4]oct-5-en (19)

1.0 g (8.0 mmol) Spirooctanon (20) wurden in 25 ml ketonfreiem Ethanol gelöst und ein Kristall p-Toluolsulfonsäure zugefügt. Anschließend wurden 1.5 g (8.0 mmol) p-Toluolsulfonsäurehydrazid zugesetzt, auf etwa 40°C erwärmt, bis sich alles gelöst hatte und bei Raumtemp. über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abgezogen und der kristalline Rückstand bei Raumtemp. und 0.01 Torr getrocknet. Das rohe Tosylhydrazon wurde unter Stickstoff in 250 ml abs. Ether suspendiert, unter Rühren wurden

bei Raumtemp. langsam 30 ml 1.6 molare etherische Methyllithiumlösung [95] (Überschuß) zugetropft (Gelbfärbung) und 15 h gerührt. Anschließend hydrolysierte man vorsichtig mit 50 ml Wasser, extrahierte die wäßr. Phase dreimal mit je 30 ml Ether, trocknete die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat und destillierte das Lösungsmittel zunächst über eine 40-cm-Füllkörperkolonne, dann über eine 30-cm-Spaltrohrkolonne ab. Der Rückstand wurde mit einer Kurzweg-Destillationsbrücke fraktioniert.

Ausbeute : 0.6 g (70%)

Sdp. : 115°C/760 Torr

2.8 Reduktion von 5-Chlorspiro[3.4]oct-6-en (25)

Das umkondensierte rohe Chlorid (25) aus 0.70 g Spirooctenol (24) (5.5 mmol) wurde mit 350 mg Lithiumaluminiumhydrid in 15 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran 12 h unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurde mit Wasser hydrolysiert, der auf einem Faltenfilter gesammelte Niederschlag dreimal mit Tetrahydrofuran gewaschen und das Filtrat mit 10 ml Pentan versetzt. Die wäßr. Phase wurde fünfmal mit je 10 ml Pentan extrahiert ; die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel über eine 40-cm-Füllkörperkolonne abdestilliert und der Rückstand gaschromatographisch getrennt (Säule 3/8" x 2 m, 20% DOW-710, 80°C, 90ml/min).

Ausbeute : 130 mg (28%, bezogen auf Spirooctenol)

Aus dem NMR-Spektrum ermittelte Anteile :

58% Spirooct-5-en (19)

NMR (100 MHz, CCl_4) : τ = 4.26 (m, 1 H) ; 4.50 (m, 1 H) ; 7.76 (m, 2 H) ; 8.08 (m, 8 H)

42% Spirooct-6-en (19a)

NMR (100 MHz, CCl_4) : τ = 4.45 (s, 2 H) ; 7.63 (s, 4 H) ; 8.08 (m, 6 H)

keine Retentionszeitunterschiede auf verschiedenen Trennsäulen.

2.9 Darstellung von Spiro[3.4]octa-5,7-dien (2) aus Chlorspirooctan (25)

Eine Lösung von 1.8 g (16.1 mmol) Kalium-tert-Butylat in 8 ml wasserfreiem Tetraethylenglycoldimethylether wurde auf -20° gekühlt und unter Rühren die Lösung des Rohchlorids aus 1.0 g (8.0 mmol) Spirooctenol (24) in 1.5 ml Tetraethylenglycoldimethylether zugegeben, wobei sich die Mischung rotbraun färbte. Dann wurde sofort eine auf -196°C gekühlte Falle an den Reaktionskolben angeschlossen und die Apparatur auf 15 Torr evakuiert, nachdem die Kühlung des Reaktionskolbens entfernt wurde. Nach 5 min wurde das Vakuum im Laufe von 15 min vorsichtig auf 0.01 Torr gebracht, dabei destillierte eine farblose Flüssigkeit über ; man rührte noch bei Raumtemp. weiter. Dem Kondensat (540 mg) wurde die gleiche Menge Pentan zugesetzt und die Lösung bei -78°C aufbewahrt, um die Dimerisierung des Spirooctadiens zu verhindern. Aus dem gleichen Grunde wurden von dieser Lösung bei der präparativen gaschromatographischen Trennung nur jeweils 100-200 µl injiziert und nach vier Einspritzungen die Säule bei 160°C ausgeheizt, wobei dimerisiertes Produkt aufgefangen wurde. Folgende Trennbedingungen mußten eingehalten werden, da Spirooctadien auch thermolabil ist : Injektor : 65°C, Detektor : 120°C, Ofen : 55°C, 3/8" x 1.1 m-Säule, 10% SE 30, 100 ml H_2/min. Das Gaschromatogramm zeigte drei Komponenten an.

I : (Retentionszeit 5 min, rel. 1.00), Ausbeute 4.5 mg (rel. Anteil 9.5%) : tert-Butanol

II : (Retentionszeit 10.5 min, rel. 2.10), Ausbeute 68 mg (rel. Anteil 31 %) : Pyridin (Verunreinigung aus der Vorstufe)

III : (Retentionszeit 21 min, rel. 4.20), Ausbeute 130 mg (rel. Anteil 59%) : Spiro[3.4]octa-5,7-dien (2). (2) muß unter Stickstoff bei -78°C aufbewahrt werden.

Ausbeute : 65% bezogen auf Chlorid (25) ; 15% bezogen auf Alkohol (24) ; 7% bezogen auf Spirooctanon (20)

Massenspektrum : Molekülion bei (m/e = 106)

IR (Film) : ν-C=C : 1625 cm^{-1}

NMR (100 MHz, CCl_4) : τ = 3.61 (AA'BB', 4 H) ; 7.79 (m, 6 H)

UV (Pentan) : 257 nm, ε = 2600

Analyse : C_8H_{10} (106) Ber. C 90.51 H 9.49
Gef. C 90.05 H 9.48

IV : (durch Ausheizen der Trennsäule), Ausbeute 85 mg : Dimeres Spirooctadien (29) , Charakterisierung s.u.

2.10 Darstellung von Spirooctadien (2) aus Bromspirooctan (21) mit Kalium-tert-Butylat

Mit dem Rohbromid (21) aus 0.6 g (5.5 mmol) Spirooctan (19) wurde analog verfahren wie bei der Darstellung von (2) aus Chlorspirooctan (25) . Das Gaschromatogramm des Kondensats (705 mg) zeigte zwei Komponenten.

I : (Retentionszeit 7 min, rel. 1.00) , Ausbeute 9.5 mg : Spirooctan (19)

II : (Retentionszeit 11.5 min, rel. 1.65), Ausbeute 110 mg : Spiro[3.4]octa-5,7-dien (2) (18%, bezogen auf Spirooctan ; 12%, bezogen auf Spirooctanon)

III : (durch Ausheizen der Trennsäule), Ausbeute 80 mg : Dimeres Spirooctadien (29)

2.11 Darstellung von Spirooctadien (2) aus Bromspiroocten (21) mit Kalium-Phenyl-tert-Butylat

Mit dem Rohbromid (21) aus 0.6 g (5.5 mmol) Spiroocten (19) wurde analog verfahren wie bei der Darstellung von (2) aus Chlorspiroocten (25), jedoch eine Lösung von 2.1 g (11.8 mmol) Kalium-Phenyl-tert-Butylat in 10 ml Tetraethylenglycoldimethylether verwendet. Das Gaschromatogramm des Kondensats (290 mg) zeigte zwei Komponenten.

I : (Retentionszeit 7 min, rel. 1.00), Ausbeute 63 mg : Spiroocten (19)

II : (Retentionszeit 11.5 min, rel. 1.65), Ausbeute 135 mg : Spirooctadien (2) (24%, bezogen auf Spiroocten ; 16%, bezogen auf Spirooctanon.

III : (durch Auszheizen der Trennsäule), Ausbeute 85 mg : Dimeres Spirooctadien (29)

2.12 Darstellung von Kalium-Phenyl-tert-Butylat

10.00 g (0.06 mol) Dimethylbenzylcarbinol [73] wurden mit 2.60 g Kalium (0.06 mol) in 100 ml wasserfreiem Benzol 1 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde der kristalline Niederschlag unter Stickstoff filtriert, dreimal mit wasserfreiem Benzol gewaschen und bei 0.01 Torr getrocknet.

Ausbeute : 11.2 g (60%).

2.13 Darstellung des Diels-Alder-Addukts (30) aus Spirooctadien (2) und Maleinsäureanhydrid

Eine Lösung von 15.0 mg (0.14 mmol) Spirooctadien (2) und 14.0 mg (0.14 mmol) Maleinsäureanhydrid in 0.2 ml Chloroform wurde bei 50°C 8 h gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel abgezogen, der farblose, kristalline Rückstand aus Ligroin umkristallisiert und bei 10^{-3} Torr sublimiert.

Ausbeute : 20 mg (70%)

Schmp. : 86°C

NMR (60 MHz, $CDCl_3$) : τ = 3.81 (t, 2 H) ; 6.47 (dd, 2 H) ; 6.79 (m, 2 H) ; 8.22 (m, 6 H)

Massenspektrum : Molekülion bei m/e = 204

Ananlyse : $C_{12}H_{12}O_3$ (204) Ber. C 70.57 H 5.92
Gef. C 70.50 H 5.88

2.14 Dimerisierung von Spirooctadien (2), kinetische Messung

Eine Lösung von 30 mg Spirooctadien (2) in 0.33 ml Tetrachlorkohlenstoff wurde im NMR-Röhrchen in einem thermostatierten Bad auf genau 50°C gehalten. Nach bestimmten Zeitintervallen wurde das Röhrchen in Eiswasser abgekühlt und ein NMR-Spektrum aufgenommen ; die Dimerisierung des Spirooctadiens (2) ließ sich durch Beobachtung der Olefinprotonensignale des Monomeren und Dimeren gut verfolgen. Zur Auswertung der Integrale wurde der Mittelwert von je fünf Messungen verwendet.

NMR (100 MHz, CCl_4) : τ = 4.37 (m, 3 H) ; 4.83 (m, 1 H) ; 6.78 (m, 1 H) ; 7.51 (m, 3 H) ; 8.35 (m, 12 H)

IR (Film) : ν-C=C : 1612 cm^{-1} ; 1573 cm^{-1}

Massenspektrum : Molekülion bei m/e = 212

Analyse : $C_{16}H_{20}$ (212) Ber. C 90.51 H 9.49
Gef. C 90.11 H 9.55

2.15 Pyrolyse von Spirooctadien (2) und dem Dimerern (29)

30 mg des Monomeren bzw. des Dimeren wurden in einem auf -78°C gekühlten 50 ml-Kolben vorgelegt, der unter ein senkrecht angeordnetes, mit Quarzringen gefülltes Quarzrohr (30 x 3 cm) angeschlossen war. Am Ende des Rohres war eine auf -78°C gekühlte Falle angeschlossen. Das Quarzrohr wurde mit einem Röhrenofen auf 400°C geheizt und auf 0.1 Torr evakuiert. Beim Monomeren ließ man das Kühlbad der Vorlage im Laufe von 8 h langsam auf Raumtemp. erwärmen, beim Dimeren wurde gleich auf Raumtemp. erwärmt ; die Substanz strömte über Nacht durch die Pyrolsezone in die Kühlfalle. Das Produkt wurde mit 0.3 ml Tetrachlorkohlenstoff verdünnt und ein NMR-Spektrum aufgenommen (vgl. Abb. 21). Die gaschromatographische Analyse zeigte zwei Komponenten, die gaschromatographisch getrennt werden konnten (Säule 3/8" x 2 m - 10% SE 30, 55°C, 120 ml H_2/min).

Komponente I : Bicyclo[3.3.0] octa-1,4-dien (31b), Ausbeute 123 mg, rel. Anteil 44% (Retentionszeit 70 min, rel. 1.00)

NMR (100 MHz, CCl_4) : τ = 3.37 (m, 2 H); 7.35 (br. s, 2 H); 7.69 (m, 6 H)

Komponente II : Bicyclo[3.3.0]octa-3,5-dien (31a) Ausbeute 157 mg, rel. Anteil 56% (Retentionszeit 80 min, rel. 1.14)

NMR (100 MHz, CCl_4) : τ = 4.34 (m, 2 H); 6.88 (m, 2 H); 7.72 (m, 6 H)

3.1 Darstellung von 5-Oxo-Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-7-spirocyclobutan (38)

Analog der Vorschrift von Corey [85] wurden 266.00 mg (2.80 mmol) Spirooctadien (2) mit 350.00 mg (2.85 mmol) 2-Chloracrylylchlorid in 2.7 ml wasserfreiem Ether 24 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend zog man unter Feuchtigkeitsausschluß i. Vak. das Lösungsmittel ab und versetzte den Rückstand zur Bildung des Säureazids mit 5.8 ml Dimethoxyethan und 284.00 mg Natriumazid und rührte 2 h bei Raumtemp. Darauf filtrierte man ab und kochte das Filtrat 2 h unter Rückfluß. Dann wurden der Mischung 1.06 ml 66 proz. Essigsäure zugefügt, 1 h bei Raumtemp. gerührt und 5 ml Wasser zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde fünfmal mit je 10 ml Pentan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit einer gesättigten Lösung von Natriumhydrogencarbonat entsäuert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nachdem das Pentan über eine 30-cm-Vigreux-Kolonne abdestilliert war, wurde der Rückstand gaschromatographisch getrennt (Säule 3/8" x 1.1m-10% 30, 120°C, 100 ml H_2/min).

Ausbeute : 208 mg (50%)

Massenspektrum : Molekülion m/e = 148

IR (Film) : ν-C=O : 1740 cm^{-1} ; ν-C=C : 1568 cm^{-1}

NMR (100 MHz, CCl_4) : τ = 3.68 (m, 1 H); 4.09 (m, 1 H); 7.17 (m, 2 H); 8.13 (m, 8 H)

Analyse : $C_{10}H_{12}O$ (148) Ber. C 81.04 H 8.16
Gef. C 80.72 H 8.20

3.2 Darstellung von Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-7-spirocyclobutan (39)

206 mg (1.4 mmol) Bicyclo[2.2.1]heptenon-7-spirocyclobutan (38) wurden in einer Lösung von 0.33 g Kaliumhydroxid und 0.33 g

80 proz. Hydrazinhydrat in 3 ml Diethylenglycol 4 h auf 140°C erhitzt, wobei eine Stickstoffentwicklung beobachtet wurde. Dann wurde im Laufe von 2 h die Reaktionstemperatur auf 200°C erhöht und dabei aus der Reaktionslösung eine farblose Flüssigkeit abdestilliert. Das Destillat wurde mit 1 ml Pentan versetzt, die organische Phase abpipettiert und gaschroamtographisch getrennt (Säule 3/8" x 2m - 10% SE 30, 85°C, 120 ml H_2/min).

Komponente I: Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-7-spirocyclobutan (39)

Ausbeute: 90 mg (48%); Retentionszeit 20 min. rel. 1.00)

NMR (60 MHz_2, CCl_4): τ = 4.15 (m, 2 H); 7.50 (m, 2 H) 8.31 (m, 8 H); 9.12 (m, 2 H)

Analyse: $C_{10}H_{14}$ (134) Ber. C 89.49 H 10.51
Gef. C 88.92 H 10.94

Komponente II: Bicyclo[2.2.1]heptan-7-spirocyclobutan (40)

Ausbeute: 25 mg (13%); Retentionszeit 27 min. rel. 1.35)

3.3 Darstellung von Bicyclo[2.2.1]heptan-7-spirocyclobutan (40)

In einer Mikrohydrierapparatur wurden 60.0 mg (0.45 mmol) Bicyclohepten-7-spirocyclobutan (39) in 2 ml Methanol mit 7 mg vorhydriertem Palladium/Aktivkohle bei Normaldruck und Raumtemp. hydriert. Die Lösung nahm innerhalb von 10 min 10 ml Wasserstoff auf. Der Katalysator wurde abfiltriert, die Lösung über eine 30-cm-Vigreux-Kolonne eingeengt und gaschroamtographisch getrennt (Säule 3/8" x 2 m - 10% SE 30, 110°C, 100 ml H_2/min).

Ausbeute: 42 mg (69%)

NMR (60 MHz_2, CCl_4): τ = 8.02 - 8.98 (br. m)

Analyse: $C_{10}H_{16}$ (136) Ber. C 88.16 H 11.83
Gef. C 88.19 H 11.80

3.4 Darstellung von Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-7-spirocyclobutan (35)

122.0 mg (0.82 mmol) Bicyclo[2.2.1]heptenon-7-spirocyclobutan (38) wurden zusammen mit 150.0 mg (0.90 mmol) Tosylhydrazid und einem kleinen Kristall p-Toluolsulfonsäure in 3 ml ketonfreiem Ethanol 24 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde i. Vak. das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand bei 0.01 Torr getrocknet. Das rohe Tosylhydrazon wurde unter Rühren in 8 ml wasserfreiem Ether suspendiert und unter Stickstoff langsam 5 ml einer 1.6 molaren etherischen Methyllithiumlösung [95] zugetropft. Man rührte noch 2 d, hydrolysierte vorsichtig mit Wasser, extrahierte die wäßr. Phase dreimal mit je 10 ml Ether, trocknete die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat und destillierte den Ether über eine 30 cm-Vigreuxkolonne ab. Der Rückstand wurde gaschromatographisch getrennt (Säule 3/8" x 2 m – 10% SE 30, 95°C, 90 ml H_2/min).

Ausbeute: 75 mg (70%)

Massenspektrum: Molekülion bei m/e = 132

IR (Film): ν-C=C: 1580 cm^{-1}

NMR (100 MHz, CCl_4): τ = 3.53 (m, 4 H); 6.77 (m, 2 H); 8.29 (m, 6 H)

UV (Pentan): 206 nm, ε = 1350

Analyse: $C_{10}H_{12}$ (132) Ber. C 90.85 H 9.15
Gef. C 90.70 H 9.08

4.1 Darstellung von 2,5-Dimethylencyclohexan-1,4-diol-bis-trimethylsilylether (52)

5.0 g (35 mmol) 2,5-Dimethylencyclohexan-1,4-diol [36] wurden mit 10 g (90 mmol) Trimethylchlorsilan in 20 ml wasserfreiem Pyridin bei Raumtemp. über Nacht gerührt, wobei Pyridinhydrochlorid

kristallin ausfiel. Anschließend wurde das Gemisch destilliert.

Ausbeute : 8.5 g (83%)

Sdp. : 50 - 70°C/0.5 Torr

NMR (60 MHz_2, CCl_4) : τ = 5.06 (m, 2 H) ; 5.34 (m, 2 H) ;
6.14 (m, 2 H) ; 8.11 (m, 2 H) ;
10.00 (s, 18 H)

4.2 Darstellung von Dispiro[2.2.2.2]decan-4,9-diol (54)

Nach der allgemeinen Vorschrift von Conia [38] wurden 20.4 g Zinkgries mit einer Lösung von 120 mg Silberacetat in 120 ml Eisessig aktiviert, einmal mit 120 ml Eisessig sowie fünfmal mit je 50 ml wasserfreiem Ether gewaschen. Der silberdotierte Zinkkatalysator wurde mit einer Lösung von 5.6 g (20.0 mmol) Dimethylencyclohexandiol-bis-trimethylsilylether (52) in 60 ml wasserfreiem Ether erwärmt, so daß die Mischung leicht siedete. Unter kräftigem Rühren wurde dreimal im Verlauf von je 1/2 h jeweils 10.8 g (40.0 mmol) Methylenjodid zugetropft und je 1 h weitererwärmt. Nach dieser Zeit wurde jedesmal eine Probe entnommen, mit etwas Pyridin behandelt und gaschromatographisch untersucht. Nach der zweiten Zugabe enthielt das Produktgemisch 12% Ausgangsmaterial (52), 33% monocyclopropaniertes Produkt und 54% bis-cyclopropaniertes Produkt (54) ; nach der dritten Zugabe war die Produktzusammensetzung 1.5 : 7.5 : 91%. Das Reaktionsgemisch wurde unter kräftigem Rühren mit 60 ml wasserfreiem Ether und danach mit 3.0g wasserfreiem Pyridin versetzt ; zur vollständigen Ausfällung des weißen Niederschlages wurden nach 1 h noch 1.9 g Pyridin zugesetzt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit Ether gewaschen. Der Ether wurde i. Vak. abgezogen und zur Hydrolyse der Silylethergruppen mit 40 ml Methanol verdünnt. Dabei fiel das Dispirodecandiol

kristallin aus. Das Gemisch wurde nach 15 min i. Vak. etwas eingeengt und dann filtriert. Das Produkt wurde aus Methanol umkristallisiert. Die Mutterlauge wurde vollständig eingeengt und der Rückstand ebenfalls aus Methanol umkristallisiert.

Schmp. : 219°C

Ausbeute : 2.8 g (85%)

NMR (100 MHz , d_5-Pyridin) : τ = 4.38 (m, 2 H); 5.90 (m, 2 H); 7.93 (m, 2 H); 8.32 (m, 2 H); 8.98 (m, 4 H)

5.1 Rhodium (I)-katalysierte Umlagerungen

Ein NMR-Röhrchen enthielt unter Argon eine Lösung von 20 mg Kohlenwasserstoff und 3-5 mg Katalysator (dimeres Rhodiumdicarbonylchlorid, dimeres Rhodium-Norbornadien-Chlorid) in 0,3 ml d-Chloroform ; es wurde in ein auf 60°C thermostatiertes Bad gehängt. Je nach Umlagerungsgeschwindigkeit wurde in verschiedenen Zeitabständen (1/4 h – 1 d) der Verlauf der Umlagerungen NMR-spektroskopisch kontrolliert ; nach den aus Signalintensitäten der Edukte und Produkte bestimmten Umsätzen wurden halbquantitativ relative Geschwindigkeitskonstanten bestimmt. Bei langen Reaktionszeiten wurde jeweils nach 2 d nochmals 3 mg Katalysator zugefügt. Zur Aufarbeitung wurden alle flüchtigen Anteile der Reaktionsmischung in eine auf -78°C gekühlte Falle umkondensiert und gaschromatographisch getrennt (Säule 3/8" x 2 m – 10% SE 30, 95°C, 90 ml H_2/min) .

5.2 Umlagerungen im Gold-, Platin- und Palladiumrohr eines Strömungsreaktors

Das Reaktorrohr aus Gold, Platin oder Palladium war in die in dieser Arbeit beschriebene Strömungsapparatur für kinetische Mes-

sungen eingebaut. Man injizierte in die Apparatur 5 proz. benzolische Lösungen des zu unter suchenden Kohlenwasserstoffs. Bis auf diejenige des Snoutens (16), die Temperaturen von über 200°C erforderte, verliefen alle Umlagerungen gut erkennbar bei Reaktortemperaturen von 100°C und Kontaktzeiten zwischen 10 und 20 sec. Die Produktanalyse erfolgte in einem angeschlossenen analytischen Gaschromatographen. (Säule 1/8" x 1.6 m - 3% SE 30, 60°C, 30 ml He/min).

5.3 Umlagerungen an metallischem Gold bzw. Silber in Lösung

In einem beidseitig abgeschmolzenen Glasrohr befand sich der Katalysator (2cm Golddraht, ∅ 1 mm, 99.99% ; 2 cm^2 Silberfolie 99.99% ; 200 mg feine Goldwolle, 99.999%), umgeben von 0.5 ml Benzol, in dem 30 mg Kohlenwasserstoff gelöst war. Das Röhrchen wurde 5 bzw. 10 d auf 160°C erhitzt. Anschließend analysierte man das Produktgemisch gaschromatographisch (Säule 1/8" x 1.6 m - SE 30, 60°C, 30 ml N_2/min).

5.4 Gold(I)-bzw. Kupfer(I)-Komplex-katalysierte Umlagerungen

In einem lichtgeschützten Gefäß wurde 0.05 ml einer Lösung von 5 mg Kohlenwasserstoff und 1-2 mg Gold (I)-Dicyclopentadien-Komplex [96] in d-Chloroform bzw. Kupfer (I)-chlorid-Cyclooctadien-Komplex [97] in Tetrahydrofuran 24 h bei Raumtemp. gerührt. Im allgemeinen begann nach 2 h bei den Goldkatalysen die Ausscheidung von metallischem Gold. Bei (3) (sofort Violettfärbung) und (4) war sie bereits nach 10 min beendet. Anschließend wurde die Lösung 5 min mit 0.05 ml 10 proz. wäßr. Kaliumcyanidlösung geschüttelt, die organische Phase abpipettiert und gaschromatographisch untersucht. (Säule 1/8" x 1.6 m - 3% SE 30, 60°C, bei Basketen/Snouten und Basketan/Snoutan 1/8" x 1 m-3%GE-XE 60, 80°C, 30 ml N_2/min).

5.5 Darstellung der Gold (I)-Komplexe von Snouten (16) und Basketen (46)

42.00 (0.18 mmol) Gold (I)-chlorid [98] und 23.70 mg (0.18 mmol) Kohlenwasserstoff wurden in 0.1 ml wasserfreiem Ether bei Raumtemp. 24 h gerührt. Bereits nach 5 min setzte die Bildung eines grauen Niederschlags ein. Anschließend wurde der Ether abpipettiert und der Rückstand mit 0.3 ml d-Chloroform versetzt, wobei sich die grauweißen Anteile lösten und metallisches Gold zurückblieb. Das NMR-Spektrum der Lösung stand mit der Struktur des erwarteten Goldkomplexes im Einklang. Die Lösung wurde tropfenweise mit Ether versetzt, wobei der Komplex kristallin ausfiel.

	Snouten-Komplex	Basketen-Komplex
Ausbeute :	31 mg (46%)	39 mg (58%)
Zersp.:	85°C	85°C
NMR (60MHz, $CDCl_3$):	τ = 3.55 (dd, 2 H); 7.50 (m, 2 H); 7.60 (m, 2 H); 8.15 (m, 4 H)	3.65 (dd, 2 H); 6.05 (m, 2 H); 6.65 (m, 2 H); 7.10 (m, 4 H)
Analyse :		
$C_{10}H_{10}ClAu$ (362)	Ber. C 33.12 H 2.78	C 33.12 H 2.78
	Gef. C 33.35 H 2.77	C 33.11 H 2.76

5.6 Darstellung von Silber (I)-Snoutenkomplexen [99]

Eine Lösung von 15.00 mg (0.12 mmol) Snouten und 24.00 mg (0.12 mmol) Silberperchlorat in 0.3 ml Benzol wurden unter Lichtausschluß bei Raumtemp. 24 h gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel mit trockenem Stickstoff abgeblasen und der kristalline Rückstand zur Aufnahme eines NMR-Spektrums in

d_6-Aceton aufgenommen.

Ausbeute : 34 mg (85%)

Zersp.: 124 °C

NMR (60 MHz, d_6-Aceton): τ = 3.80 (dd, 2 H); 7.30 (m, 2 H); 8.50 (m, 2 H); 9.05 (m, 4 H)

6. Bedingungen für kinetische Messungen von Thermolysereaktionen in der Strömungsapparatur

Für die Messungen wurden 5 proz. Lösungen des zu untersuchenden Kohlenwasserstoffs verwendet. Außerdem enthielten sie in etwas geringerer Konzentration (3 - 4%) einen inerten Kohlenwasserstoff ähnlicher Flüchtigkeit wie die Meßsubstanz, die als interne Standardsubstanz diente. Von dieser Lösung wurden pro Messung 0.1-0.2 µl direkt in die Meßapparatur eingespritzt ; die Strömungsapparatur, in die ein 6-ml-Glasreaktor eingebaut war, wurde nach der beschriebenen Anleitung (vgl. Kap.: F) bedient. Der interne Standard sowie die Trennbedingungen im angeschlossenen analytischen Gaschromatographen wurde so gewählt (vgl. Tab. 16) daß im zu integrierenden Gaschromatogramm die Peaks für Edukt, Produkte und Standard gut aufgelöst einzeln erschienen. Unter diesen Bedingungen betrug die Laufzeit eines Chromatogramms und damit die Dauer einer einzelnen Messung in der Regel 10-15 min.

Tab. 16 : Arbeitsbedingungen der Gasphasenkinetik

Ausgangs-material	Lösungs-mittel	Interner Standard	Meßtem-peratur-bereich	Trennsäule 1/8" (Trägergas Helium)
(1)	n-Pentan[x)]	Cycloheptan	355-395	4 m-3%-SE 30, 50°C, 50 ml/min
(2)	n-Pentan[x)]	Toluol	118-166	1.6 m-3%-SE 30, 50°C, 35 ml/min
(3)	Benzol	1,2,4-Trimethylbenzol	176-224	1.5 m-3%-FFAP, 60°C, 45 ml/min
(3a)	Benzol	1,3-Diethylbenzol	177-225	1.5 m-3%-FFAP, 50°C, 50 ml/min
(4)	n-Pentan[x)]	1,2,4,5-Tetramethylbenzol	128-170	0.8 m-3%-SE 30, 50°C, 35 ml/min
(5)	Benzol	tert-Butylbenzol	200-247	1.6 m-3%-SE 30, 50°C, 45 ml/min
(48)	Benzol	1,3-Diethylbenzol	262-306	1.6 m-3%-SE 30, 65°C, 40 ml/min
(49)	Benzol	Mesitylen	205-253	1.6 m-3%-SE 30, 50°C, 40 ml/min
(50)	Benzol	tert-Butylbenzol	210-259	1.6 m-3%-SE 30, 65°C, 40 ml/min
Vinylcyclopropan	--	n-Hexan[x)]	400-471	5.3 m-15% OV101, 50°C, 60 ml/min
(51) [50)]	n-Pentan	Cycloheptan	210-239	1.5 m-3%-Apiezon-M, 45°C, 40 ml/min

x) Diese Kohlenwasserstoffe wurden gaschromatographisch nachgereinigt

D ZUSAMMENFASSUNG

Die Bestimmung der kinetischen Parameter thermischer Umlagerungsreaktionen in der Gasphase lieferte bei einer Reihe von neuen Kleinringverbindungen nähere Aussagen über die Umlagerungsmechanismen.

Diademan (4) lagert sich sehr leicht in Triquinacen (11) um. Die niedrige Aktivierungsenergie von 31,6 kcal/mol und die positive Aktivierungsentropie von 6,5 cal/grad · mol dieser Reaktion erster Ordnung, bei der drei Cyclopropyl-σ-Bindungen geöffnet werden, sprechen für eine konzertierte $[\sigma^2_s + \sigma^2_s + \sigma^2_s]$-Cycloreversion, die nach den Regeln von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie thermisch erlaubt ist.

Dispiro[2.0.2.4]deca-7,9-dien (3) lagert sich bei relativ niedrigen Temperaturen nach einem Zeitgesetz erster Ordnung in o-Ethylstyrol (9) und Tetralin (10) um. Für beide Teilreaktionen wurden sehr ähnliche Aktivierungsenergien von 35 - 36 kcal/mol gefunden. Mit diesem Befund sind sowohl konzertierte Umlagerungsmechanismen als auch Reaktionen über stabilisierte radikalische Zwischenstufen vereinbar. Der kinetische Isotopieeffekt, der durch Thermolyse des an den Dreiringen perdeuterierten Dispirodecadiens bestimmt wurde, ist mit $k_H/k_D = 1.4$ für die Bildung von o-Ethylstyrol für einen primären Effekt nicht groß genug, um mit Sicherheit für eine geschwindigkeitsbestimmende Wasserstoffübertragung zu sprechen, wie man sie für eine Synchronreaktion zu (9) erwarten würde. Es konnte sichergestellt werden, daß die Um-

lagerung von (3) unkatalysiert nach erster Ordnung verläuft, so daß die Voraussetzungen für sinnvolle stereochemische Untersuchungen an (3) zur weiteren Aufklärung des Mechanismus gegeben sind.

Bicyclo[2.2.0]hexan-2,3-dispirocyclopropan (5) und 2,2,3,3-Tetramethylbicyclo[2.2.0]hexan (48) sind Modellverbindungen an deren kinetischen Messungen der Thermolysereaktionen Fragen zur Wechselwirkung von Radikalen mit α-Cyclopropylgruppen geklärt werden könnten.

(5) lagert sich mit einer Aktivierungsenergie von 35.2 kcal/mol in 1,1'-Divinylbicyclopropyl (7) um, vorläufige kinetische Messungen der Umlagerung von (48) zu 3,3,4,4-Tetramethylhexadien-1,5 (49) ergaben eine Aktivierungsenergie von 38.6 kcal/mol. Der Unterschied dieser Werte kann der Stabilisierung eines intermediären 1,4-Diradikals durch die optimal fixierten α-Cyclopropylgruppen in (5) zugesprochen werden, wenn die Reaktion überhaupt zweistufig über ein Diradikal verläuft. Der Stabilisierungseffekt würde 1.5-2 kcal/mol je Radikalzentrum ausmachen. (5) und (48) sind sterisch ähnlich gebaut, so daß die sterischen Effekte in beiden Diradikalen vergleichbar sein sollten.

Die gemessenen Aktivierungsenergien sind jedoch auch mit einem konzertierten Ringöffnungsmechanismus vereinbar, der auch beim unsubstituierten Bicyclo[2.2.0]hexan in Betracht gezogen wird. Solange weitere mechanistische Untersuchungen zu den Umlagerungen an (5) und (48) ausstehen, kann der Unterschied in den Aktivierungsenergien nicht weiter interpretiert werden.

Das bislang unbekannte Spiro[3.4]octa-5,7-dien (2) konnte aus Spiro[3.4]octan-5-on (20) auf verschiedenen Wegen dargestellt werden. (20) wurde in das α,β-ungesättigte Keton Spiro[3.4]-oct-6-en-5-on (23) überführt, aus dem über den ungesättigten Alkohol Spiro[3.4]oct-6-en-5-ol (24) das 5-Chlorspiro-[3.4]oct-6-en (25) erhalten wurde. Mit Kalium-tert-Butylat in einem schwerflüchtigen Lösungsmittel bei Raumtemperatur konnte (25) zu Spirooctadien (2) dehydrochloriert werden, das im Vakuum sofort in einer Kühlfalle aufgefangen wurde. Auch 7-Bromspiro[3.4]oct-5-en (21) konnte auf diese Weise zu (2) dehydrobromiert werden. (21) wurde mit N-Bromsuccinimid aus Spiro[3.4]oct-5-en (19) dargestellt, das aus dem Tosylhydrazon von Spirooctanon (20) über die Umsetzung mit Methyllithium zugänglich war. Spirooctadien (2) geht leicht Diels-Alder-Reaktionen ein; es dimerisiert und addiert ähnlich gut Maleinsäureanhydrid wie das unsubstituierte Cyclopentadien.

(2) lagert thermisch sehr leicht in die Bicyclo[3.3.0]octadiene (31a) und (31b) um (Aktivierungsenergie 29.2 kcal/mol). Durch Vergleiche mit den entsprechenden Reaktionen der verwandten Verbindungen Spiro[2.4]hepta-4,6-dien (1) und Spiro-[4.4]nona-6,8-dien (18) ist für die Umlagerung von (2) eine konzertierte sigmatrope [1,5]-Alkylverschiebung anzunehmen, die durch den Verlust an Ringspannung bei der Erweiterung des Vierrings stark unterstützt wird.

In Spirooctadien wurden photoelektronenspektroskopisch Wechselwirkungseffekte zwischen Vierring und Dienteil festgestellt, da beide Partner in der optimalen s-trans-Konformation relativ zueinander fixiert sind.

Das Diels-Alder-Addukt von (2) und 2-Chloracrylylchlorid konnte zu Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-5-on-7-spirocyclobutan (38) abgebaut werden, aus dessen Tosylhydrazon mit Methyllithium der Kohlenwasserstoff Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-7-spirocyclobutan (35) erhalten wurde.

(35) war bislang unbekannt und stellt eine Modellverbindung zur Untersuchung von Wechselwirkungen dar, die ein Cyclobutanring zwischen nichtkonjugierten Doppelbindungen durch den Raum vermitteln könnte. Das UV-Spektrum von (35) lieferte jedoch keine Hinweise auf einen derartigen Effekt, detaillierbare Aussagen darüber sind erst von einer photoelektronenspektroskopischen Untersuchung zu erwarten.

Ausgehend von der Beobachtung unerwarteter katalytischer Umlagerungen in einem Goldreaktorrohr einer Strömungsapparatur für Gasphasenkinetik thermolytischer Reaktionen wurden neue Übergangsmetall-katalysierte Umlagerungen an verschiedenen Kleinringverbindungen bearbeitet. Glatte Oberflächen der Edelmetalle Gold, Silber und Palldium erwiesen sich bei Temperaturen über 100°C als stark katalytisch aktiv, Platin zeigte an den untersuchten Verbindungen keine deutlichen Effekte. Diademan (4) lagerte an metallischem Gold in Snouten (16) um, an Palladium entstanden daneben geringe Mengen an Triquinacen (11). Dispirodecadien (3) lieferte an Gold zu über 90% Tetralin (10) und wenig o-Ethylstyrol (9), an Palladium entstand neben (10) 11% an (9). Aus Bicyclo[2.2.0]hexan-2,3-dispirocyclopropan (5) wurde an der Goldoberfläche das Tricyclodecen (47) gebildet, das auch durch Silberionen-Katalyse aus (5) entsteht. Metallisches Gold und Silber katalysierten bei

Snouten (16) (160°C) eine Umlagerung zu Nenitzescu's Kohlenwasserstoff (45), der wahrscheinlich durch Thermolyse aus intermediär gebildetem Basketen (46) entstanden ist. Palladiummetall katalysiert die umgekehrte Reaktion von (46) zu (16). Die gesättigten Verbindungen Snoutan und Basketan zeigten keine Tendenz zu katalytischen Umlagerungen unter den genannten Bedingungen. Die an metallischem Gold beobachteten Umlagerungen konnten durch Gold(I)-chlorid-Olefinkomplexe in Lösung bei Raumtemperatur in gleicher Weise ausgelöst werden; Snouten (16) lieferte dabei Basketen (46). Zur Vervollständigung wurde auch der katalytische Einfluß von Kupfer in Form des Kupfer(I)-chlorid-Cyclooctadien-Komplexes untersucht. (16) und (46) erwiesen sich als inaktiv, während Diademan (4) langsam in Triquinacdn (11) umlagerte. Aus Dispirodecadien entstand mit dem Kupferkomplex zu über 95% Tetralin (10).

Aus Gold(I)-chlorid und Snouten (16) bzw. Basketen (46) ließen sich die entsprechenden Goldchlorid-Olefinkomplexe darstellen, die bei Raumtemperatur mehrere Wochen ohne sichtbare Zersetzung haltbar waren. Der Komplex von (16) lagerte in Lösung in denjenigen von (46) um.

Aus (16) oder (46) ist mit Silberperchlorat in Benzol der Silber(I)-Komplex des Snoutens (16) darstellbar.

Rhodium(I)-Komplexe katalysieren die Umlagerung von Snouten (16) zum Tetracyclodecen (42). Das läßt sich mit einem allgemeinen Reaktionsschema erklären, das auch auf andere Verbindungen anwendbar ist, die wie Snouten eine überbrückte

s-cis-fixierte Bicyclopropyleinheit aufweisen. Diese Einheit wird durch den Rhodium(I)-Komplex in einen Cyclohexenring umgeformt. Die Reaktionsschritte der Katalyse sind reversibel, denn im umgekehrten Sinn wird aus endo-exo-Bishomobarrelen (43) mit Rhodium(I) das Pentacyclodecan (17) gebildet.

Aus den Beobachtungen kann geschlossen werden, daß für die Richtung Übergangsmetall-katalysierter Umlagerungen neben der Größe und Elektronenkonfiguration des Metallions auch thermodynamische Stabilitäten beteiligter Metallion-Kohlenwasserstoff-Komplexe eine Rolle spielen.

E ABBILDUNGEN DER SPEKTREN UND KINETISCHEN DIAGRAMME

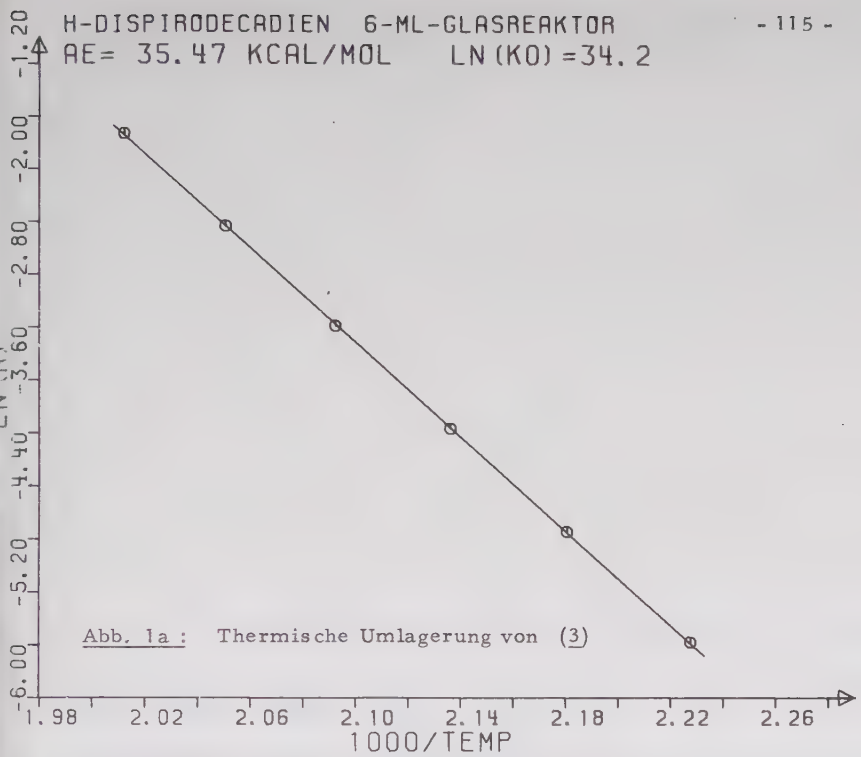


Abb. 1a : Thermische Umlagerung von (3)

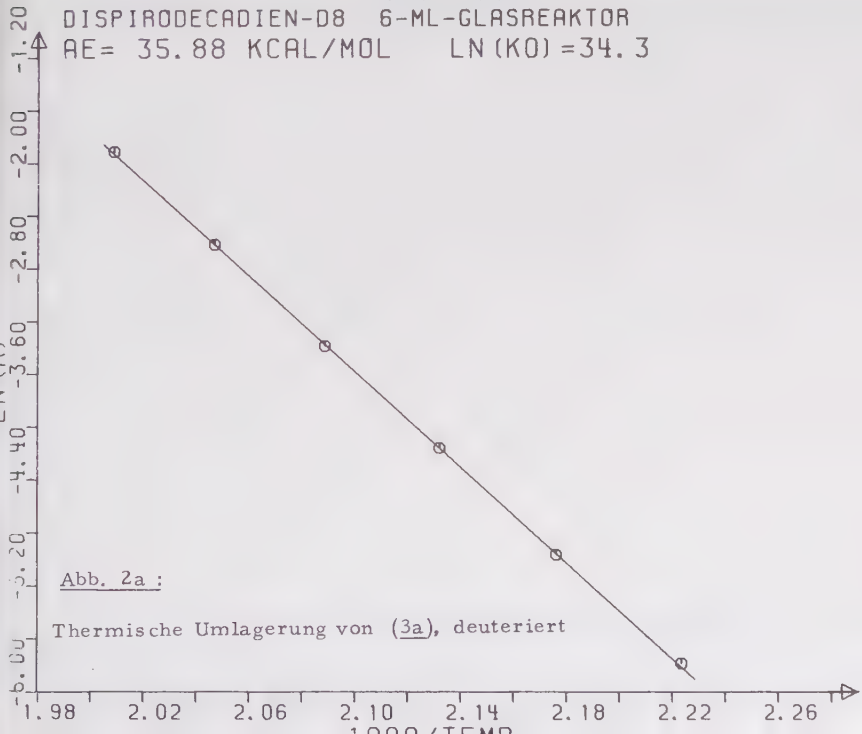


Abb. 2a :

Thermische Umlagerung von (3a), deuteriert

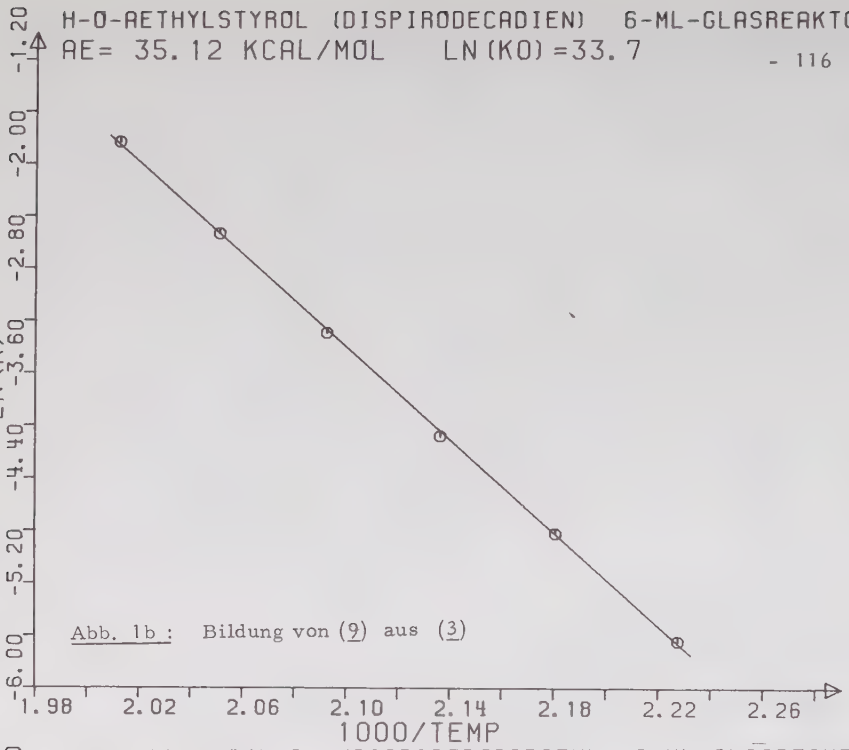


Abb. 1b : Bildung von (9) aus (3)

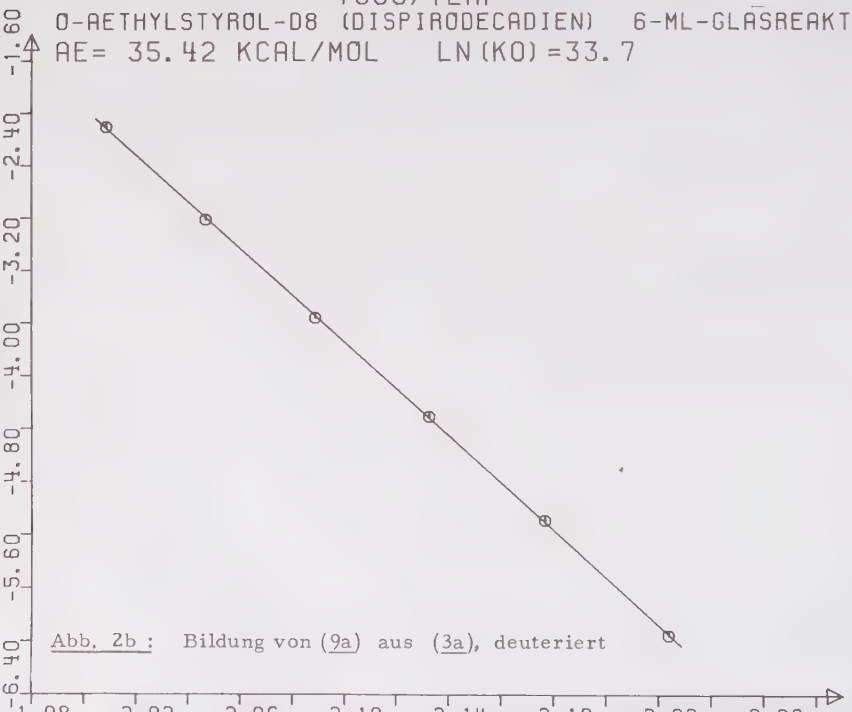


Abb. 2b : Bildung von (9a) aus (3a), deuteriert

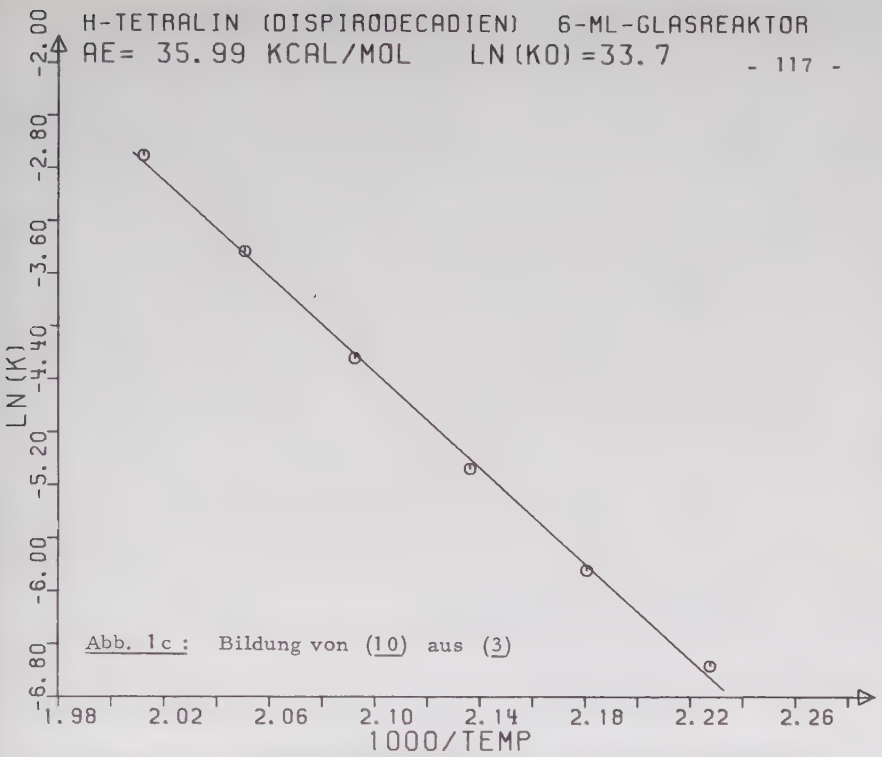


Abb. 1c : Bildung von (10) aus (3)

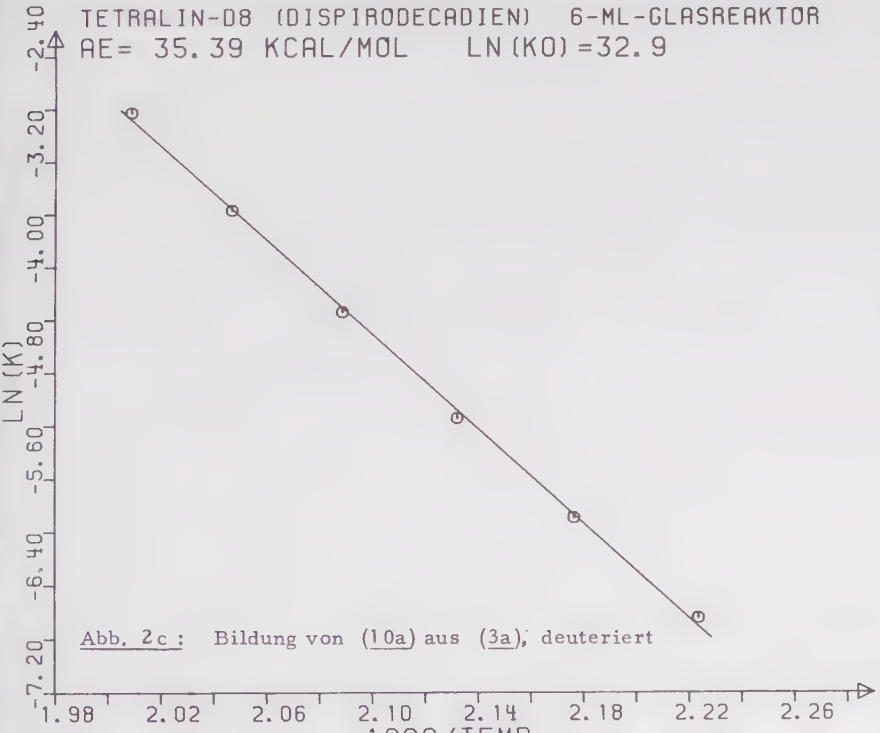


Abb. 2c : Bildung von (10a) aus (3a), deuteriert

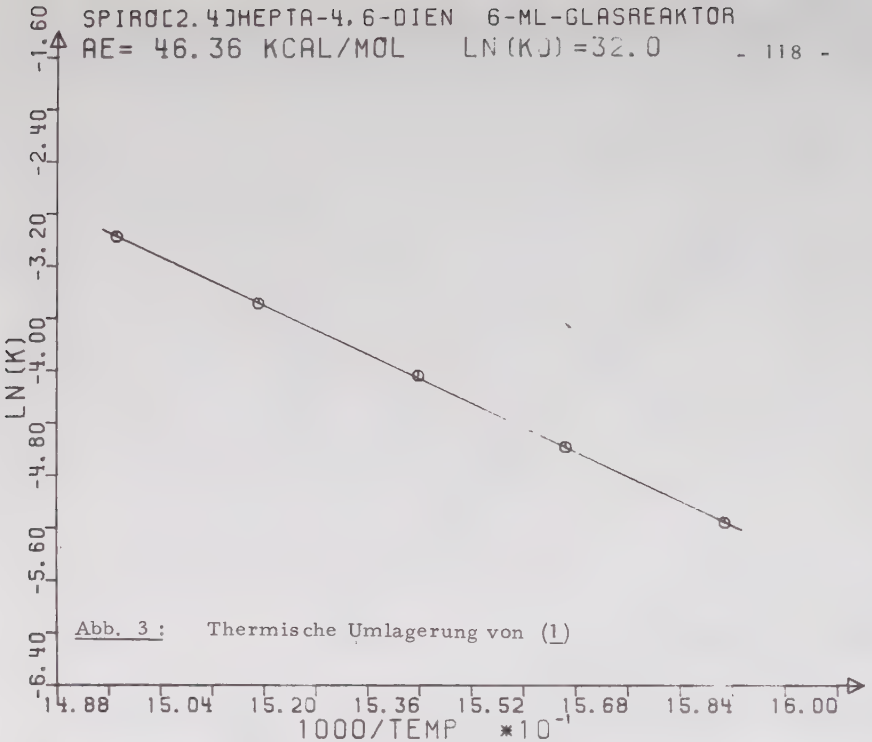


Abb. 3 : Thermische Umlagerung von (1)

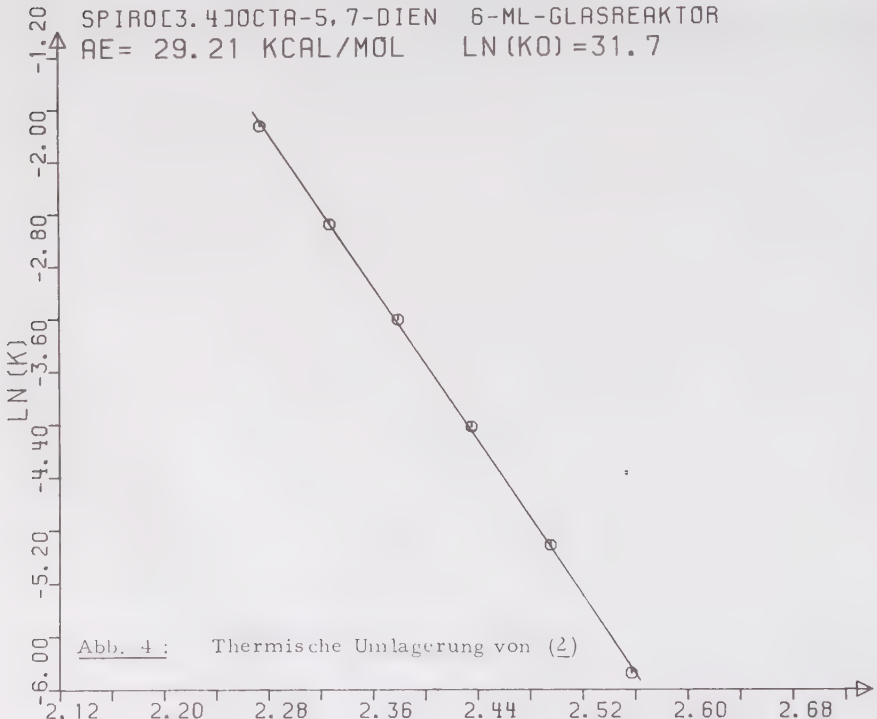


Abb. 4 : Thermische Umlagerung von (2)

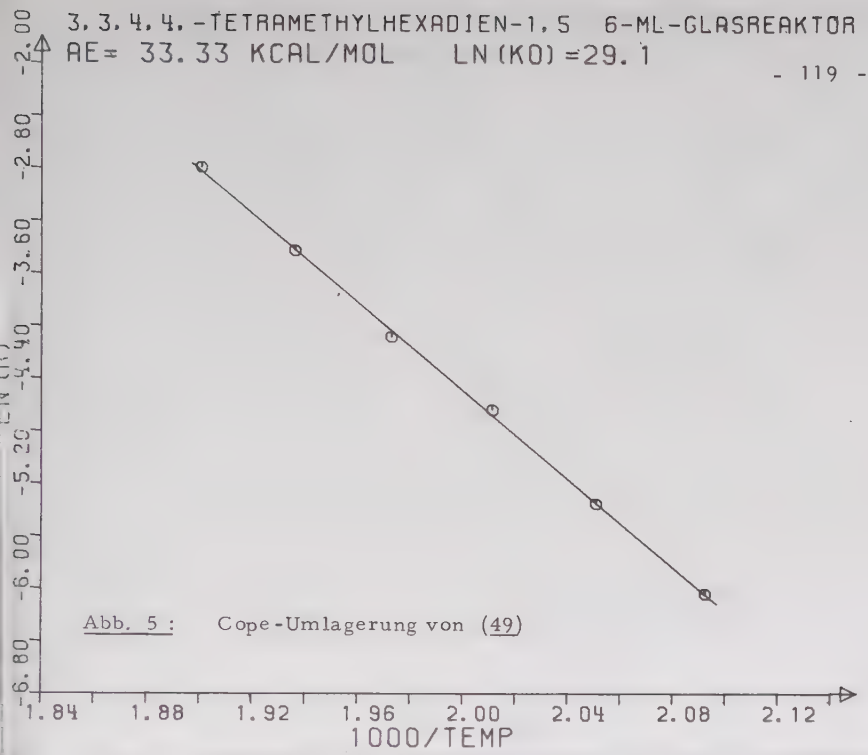


Abb. 5 : Cope-Umlagerung von (49)

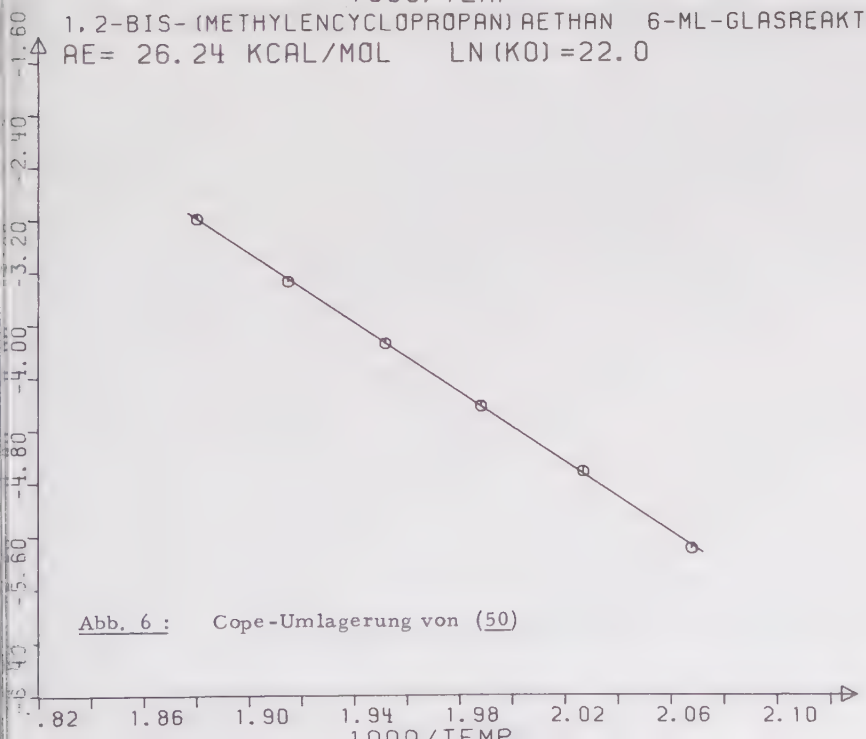


Abb. 6 : Cope-Umlagerung von (50)

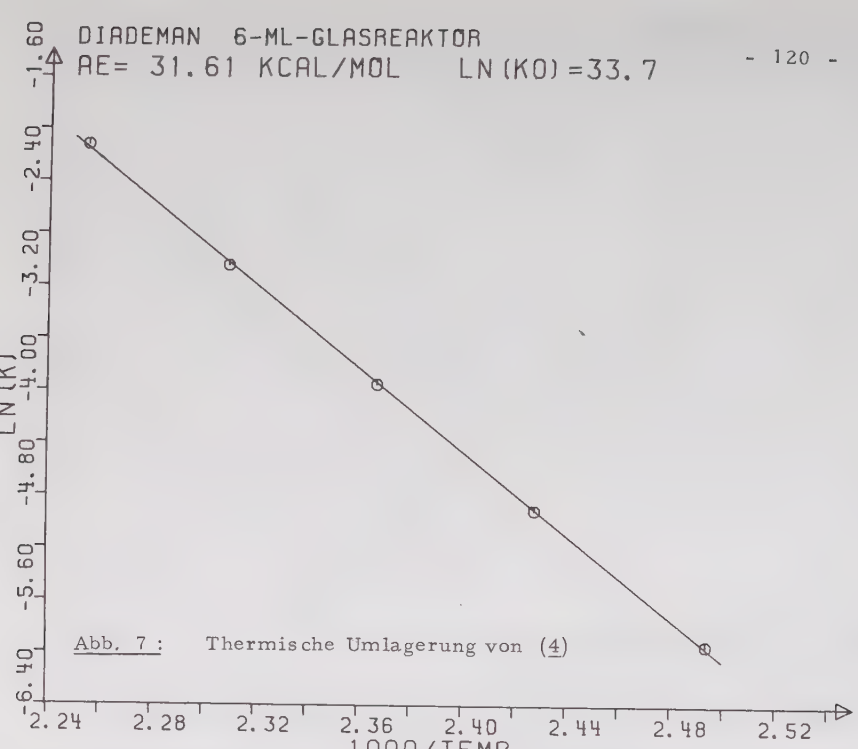


Abb. 7 : Thermische Umlagerung von (4)

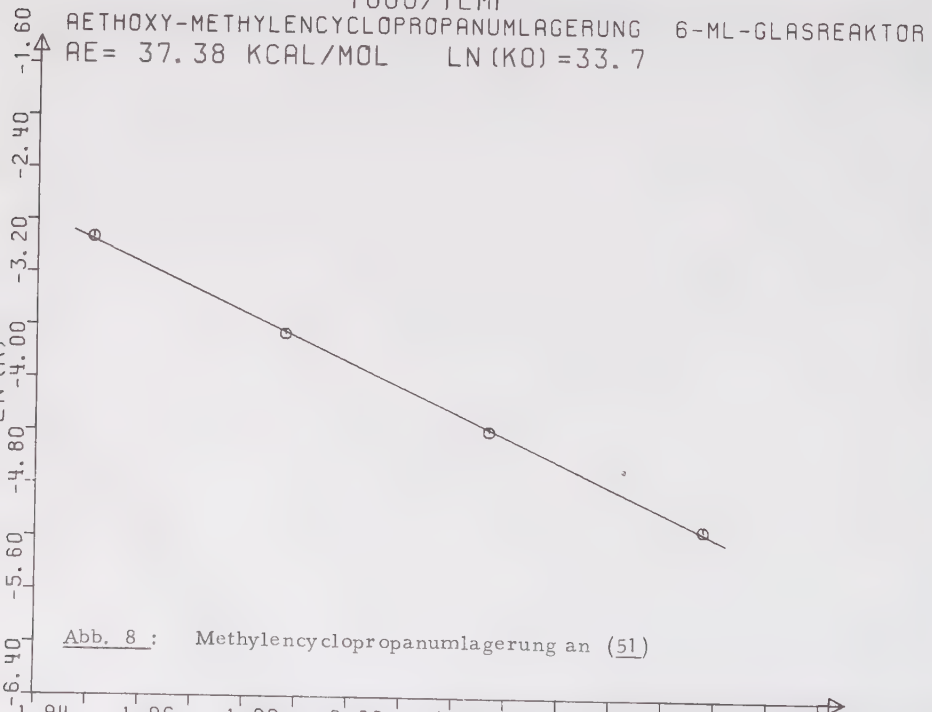


Abb. 8 : Methylencyclopropanumlagerung an (51)

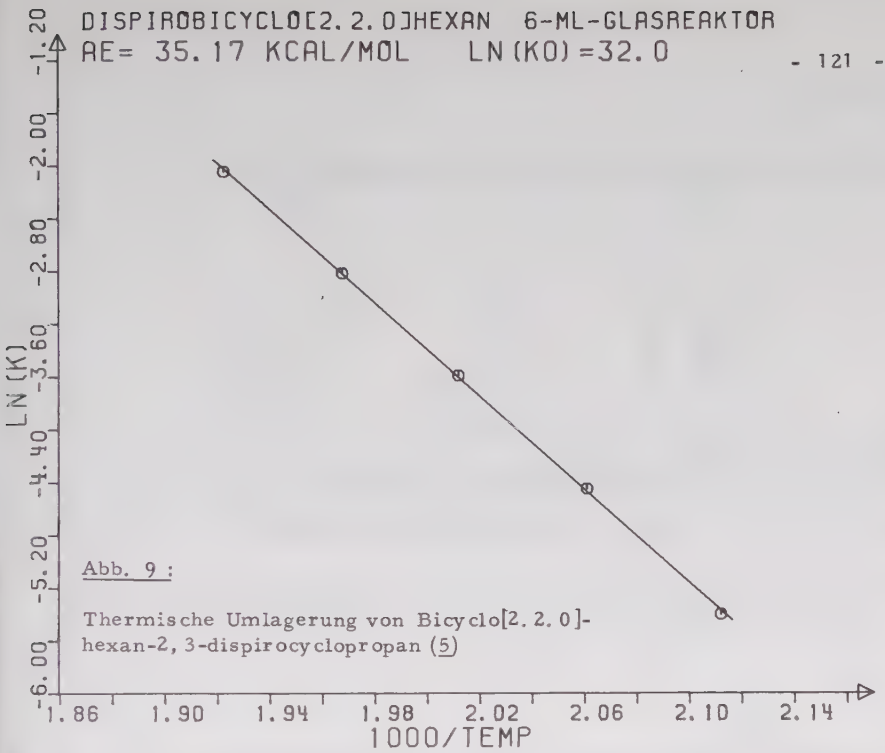


Abb. 9 :

Thermische Umlagerung von Bicyclo[2.2.0]-hexan-2,3-dispirocyclopropan (5)

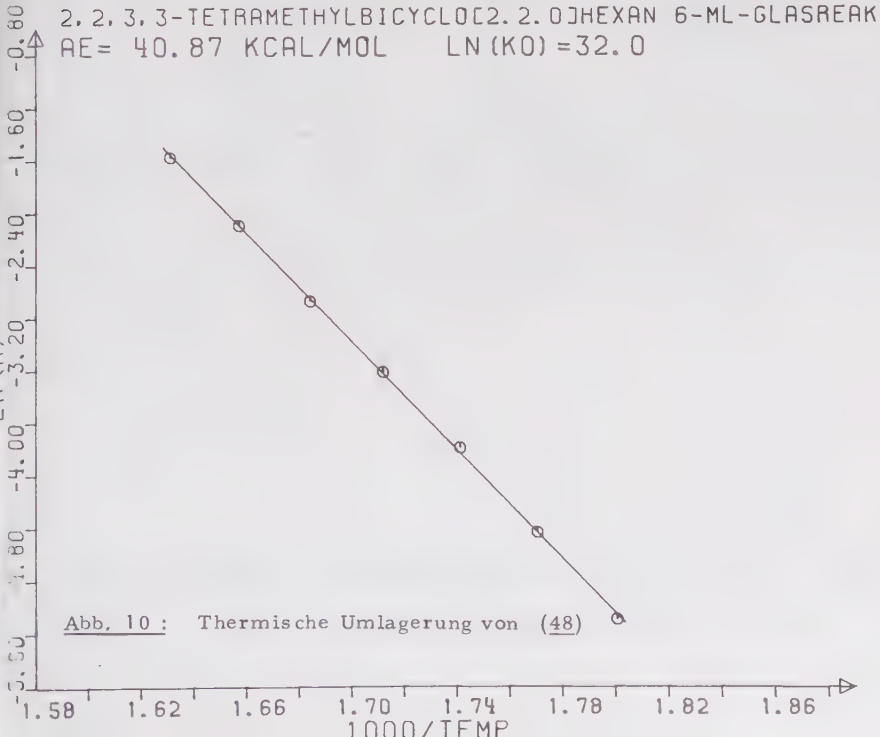


Abb. 10 : Thermische Umlagerung von (48)

NMR-Spektren

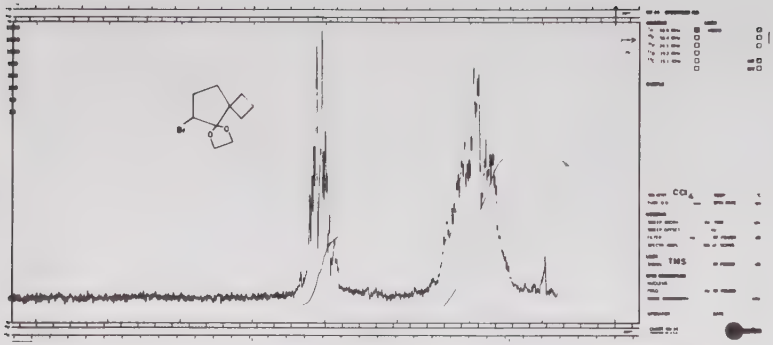


Abb. 11 : 6-Bromspiro[3.4]octan-5-on-ethylenketal (23a)

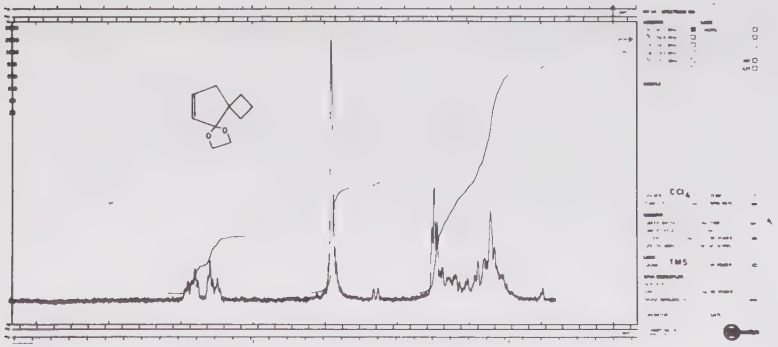


Abb. 12 : Spiro[3.4]oct-6-en-5-on-ethylenketal (23b)

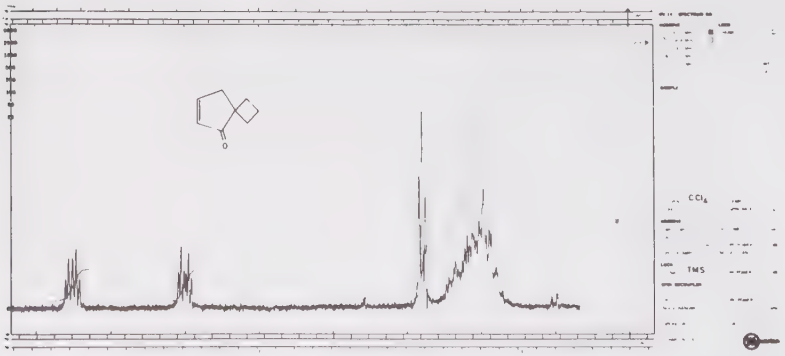


Abb. 13 : Spiro[3.4]oct-6-en-5-on (23)

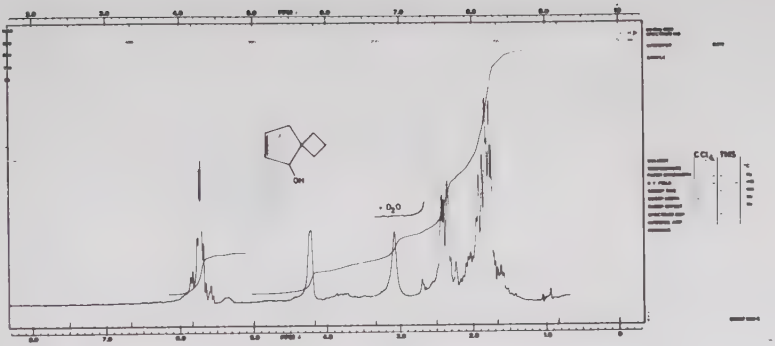


Abb. 14 : Spiro[3.4]oct-6-en-5-ol (24)

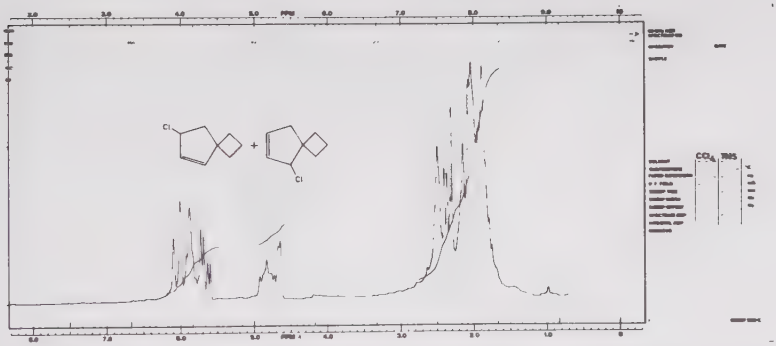


Abb. 15 : 5-Chlorspiro[3.4]oct-6-en (25), 7-Chlorspiro[3.4]oct-5-en (26)

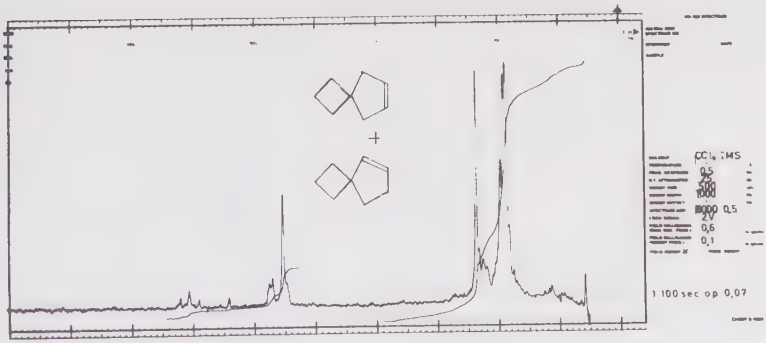


Abb. 16 : Spiro[3.4]oct-5-en (19), Spiro[3.4]oct-6-en (19a)

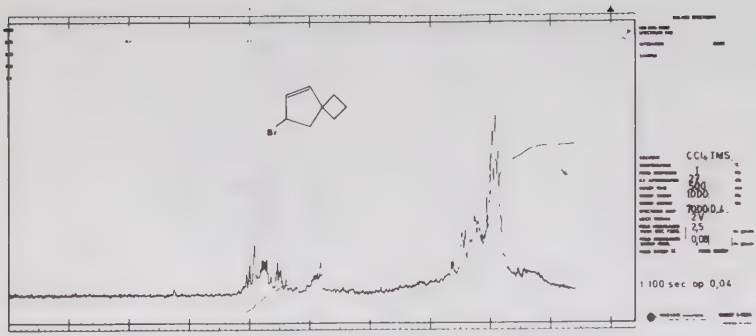


Abb. 17 : 7-Bromspiro[3.4]oct-5-en (21)

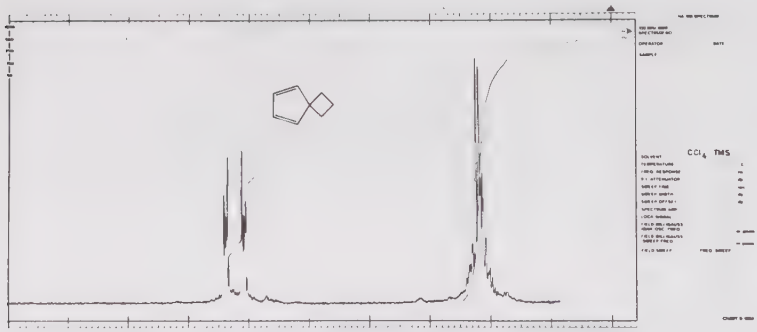


Abb. 18 : Spiro[3.4]octa-5,7-dien (2)

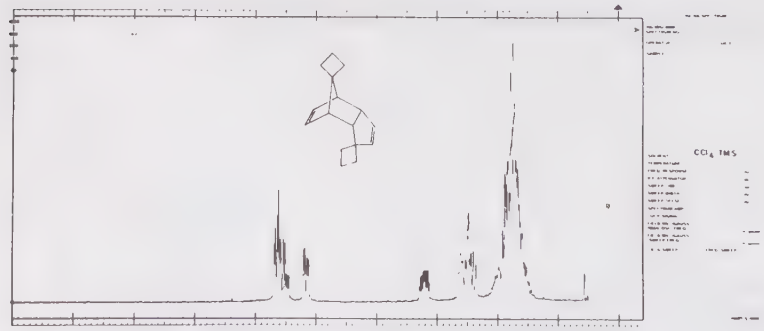


Abb. 19 : Dimeres Spirooctadien (29)

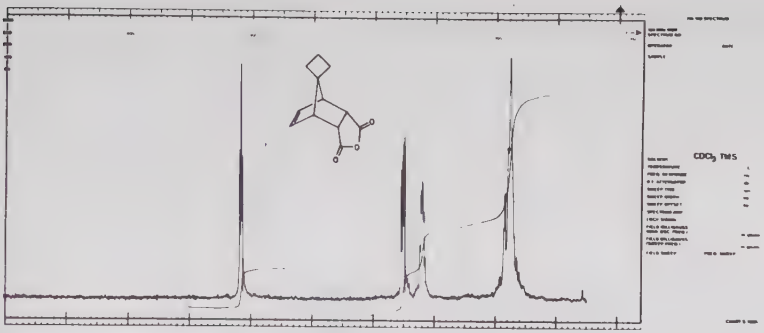


Abb. 20 : Addukt aus Maleinsäureanhydrid und Spirooctadien (30)

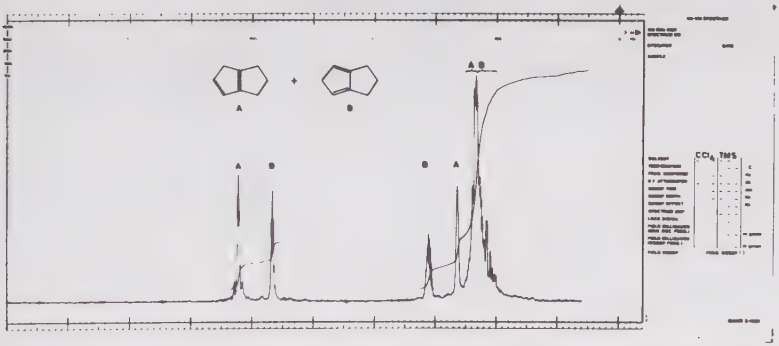


Abb. 21 : Thermolyseprodukte von Spirooctadien (31a) und (31b)

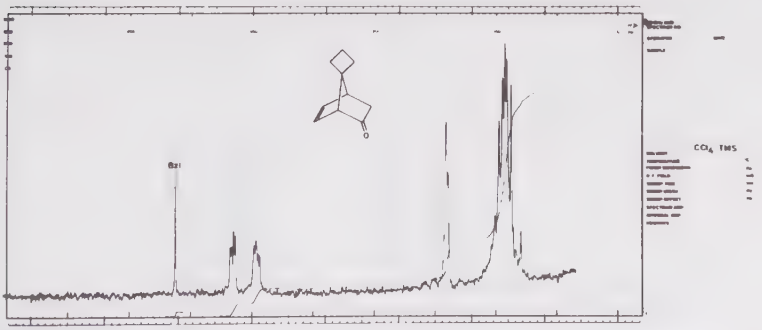


Abb. 22 : Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-5-on-7-spirocyclobutan (38)

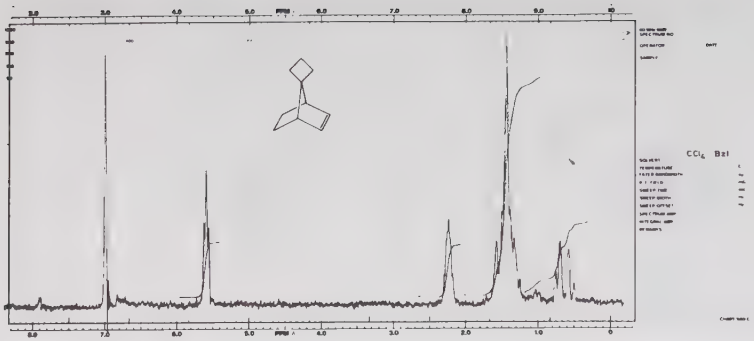


Abb. 23 : Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-7-spirocyclobutan (39)

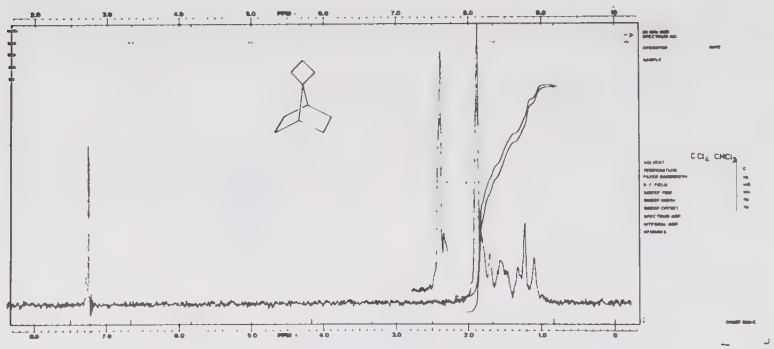


Abb. 24 : Bicyclo[2.2.1]heptan-7-spirocyclobutan (40)

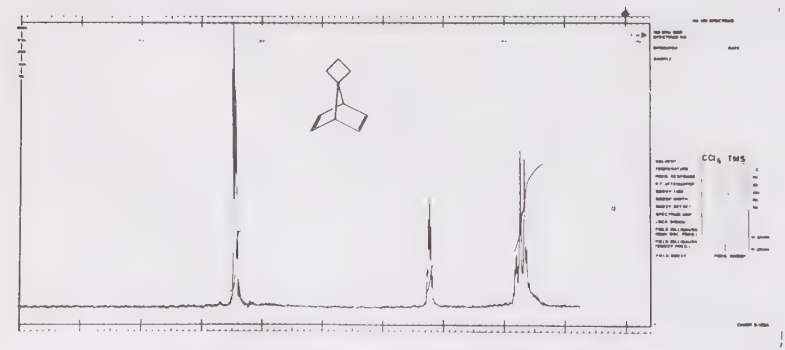


Abb. 25 : Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-7-spirocyclobutan (35)

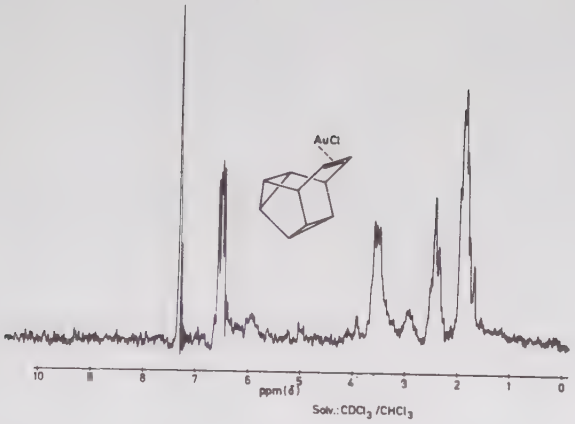


Abb. 26 : Gold(I)-chlorid-Snouten-Komplex

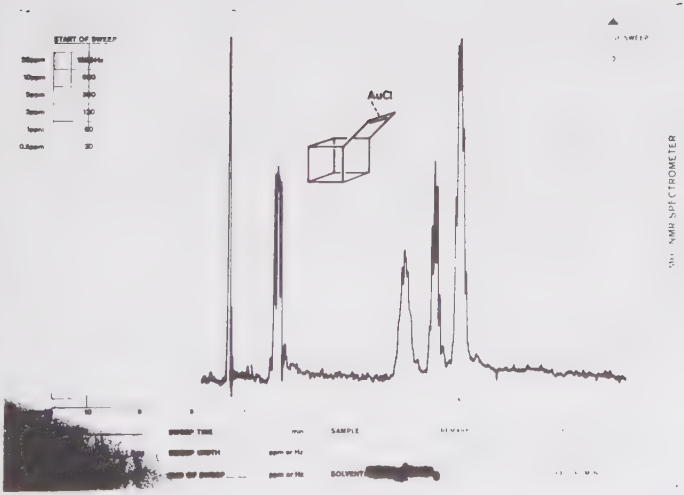


Abb. 27 : Gold(I)-chlorid-Basketen-Komplex

IR-Spektren

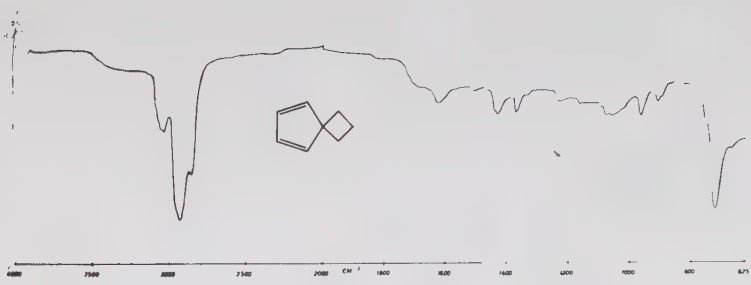


Abb. 28 : Spiro[3.4]octa-5,7-dien (2)

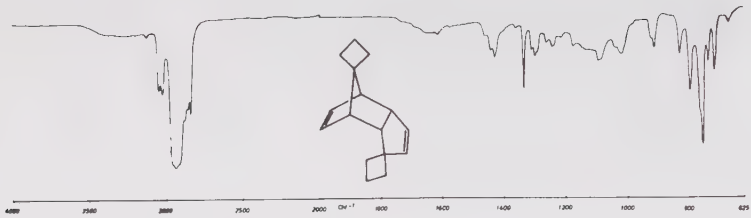


Abb. 29 : Dimeres Spirooctadien (29)

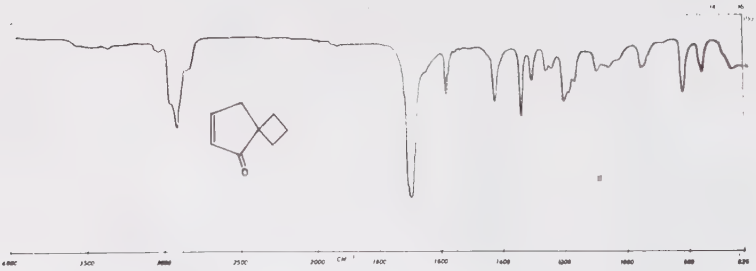


Abb. 30 : Spiro[3.4]oct-6-en-5-on (23)

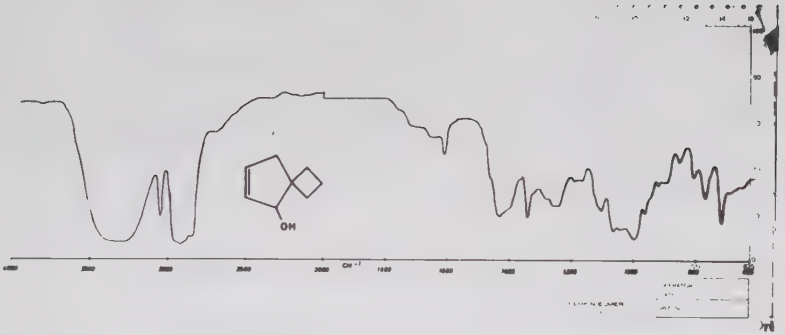


Abb. 31 : Spiro[3.4]oct-6-en-5-ol (24)

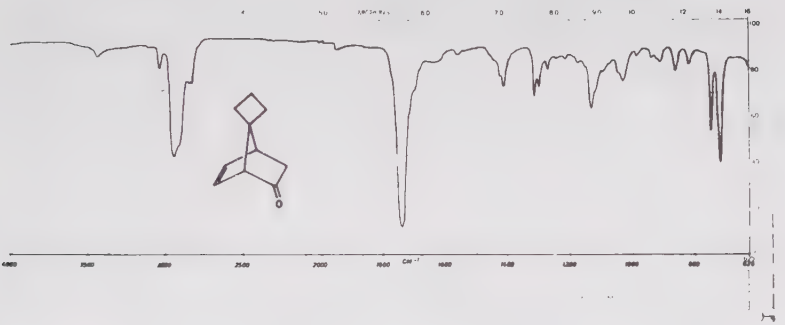


Abb. 32 : Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-5-on-7-spirocyclobutan (38)

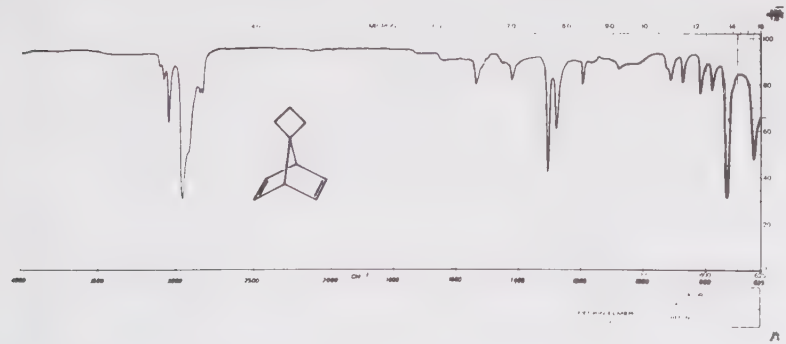


Abb. 33 : Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-7-spirocyclobutan (35)

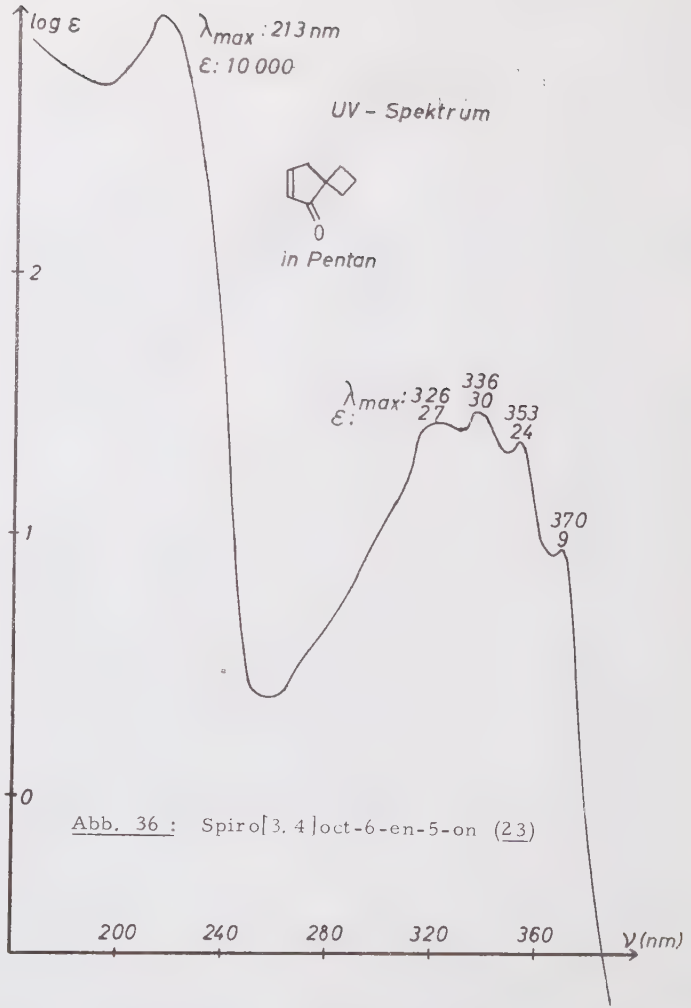
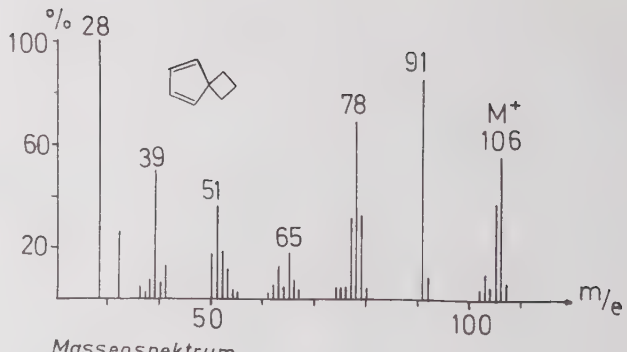
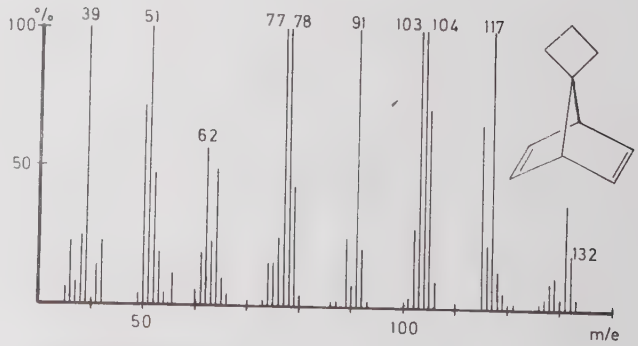


Abb. 36 : Spiro[3.4]oct-6-en-5-on (23)



Massenspektrum

Abb. 34 : Spiro[3.4]octa-5,7-dien (2)



Massenspektrum

Abb. 35 :

Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-7-spirocyclobutan (35)

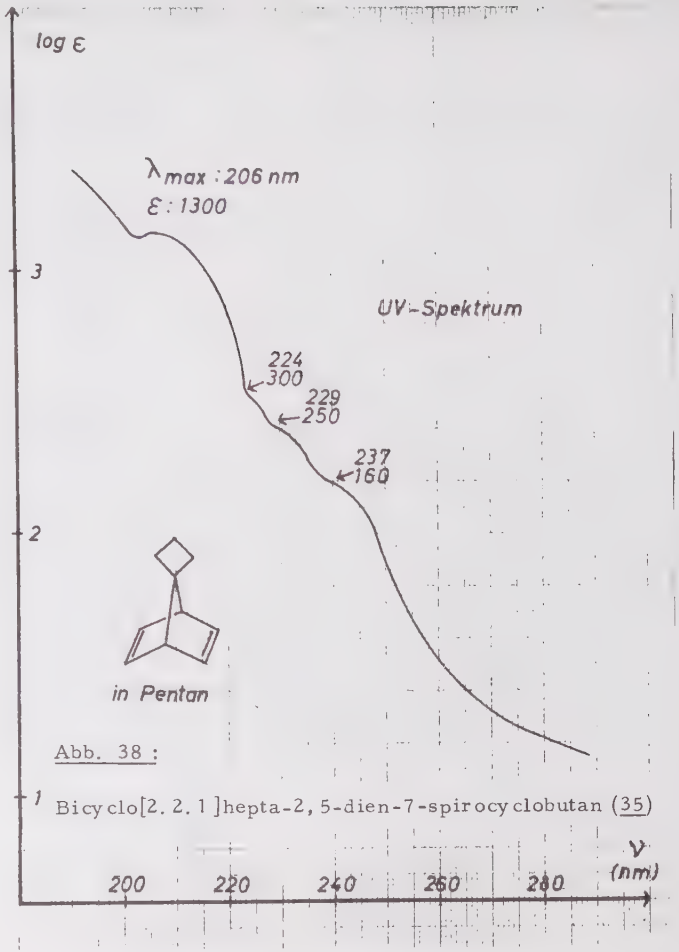


Abb. 38 :

Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-7-spirocyclobutan (35)

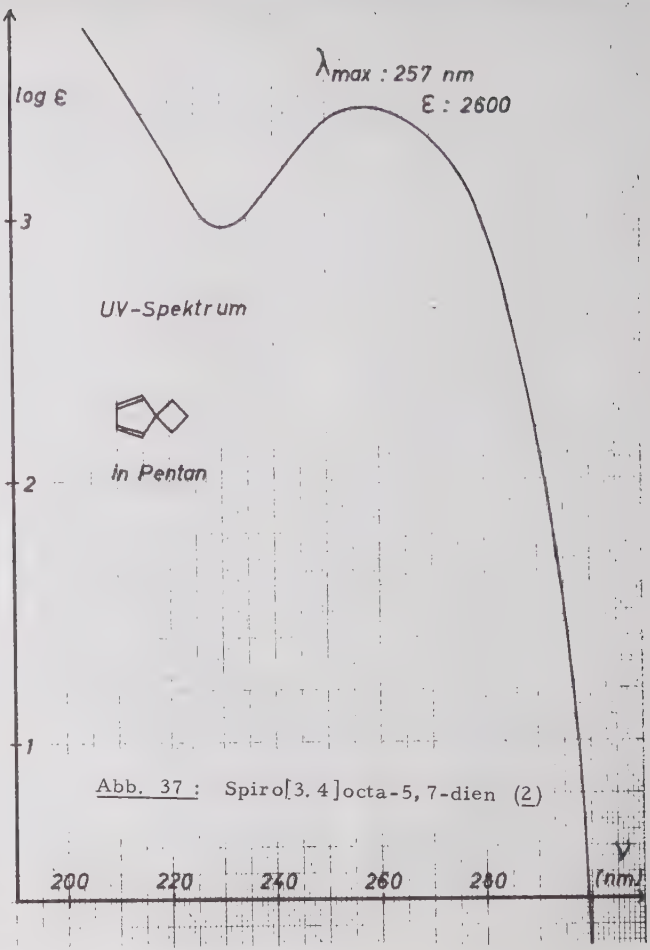


Abb. 37 : Spiro[3.4]octa-5,7-dien (2)

F Strömungsapparatur für kinetische Messungen vor Thermolyse-reaktionen in der Gasphase

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Beschreibung und Bedienungsanleitung	134
Funktionsbeschreibung	134
Beschreibung der Bauteile	135
Praktische Durchführung von Messungen, Inbetriebnahme	145
Bereitschaftsstellung	148
Ablauf des Meßvorgangs	148
Auswertung, Fehlerdiskussion, Eichung	150
Errechnung der kinetischen Daten aus Meßwerten	150
Fehlerrechnung	153
Eichung, systematische Fehler	156
Umbau, Reparaturhinweise, Wartung	158
Reaktorenwechsel	158
Weitere Ein- und Ausbaubeschreibungen	160
Wartung, Reinigung	161

Tabellen

Tab. 1a :	Datenvergleich Vinylcyclopropanumlagerung	157
Tab. 1b :	Kinetische Daten der Vinylcyclopropanumlagerung	157
Tab. 1c :	Graphische Darstellung der Kinetik der Vinylcyclopropanumlagerung	158

Abbildungen

Abb. 1 :	Rohrleitungsschema	163
Abb. 2 :	Rohrverbindungen an der Stahlgerüstplatte (Ofen)	163
Abb. 3 :	Elektrischer Schaltplan	165
Abb. 4 :	Elektrische Verdrahtungspläne	166

Seite

Abb. 5a : Goldrohrreaktoren 170

Abb. 5b : Glasrohr- und Metallrohrreaktoren 170

Abb. 6 : Geräteansicht, außen und innen 176

Diagramme

Diagr. 1 : Max. WLD-Belastbarkeit 172

Diagr. 2 : Druckkorrektur der Kontaktzeit 172

Diagr. 3 : Platinwiderstand-Grundwertreihe, Temperatur/Widerstandskorrelation, Meßwerttoleranz 173

Diagr. 4a : Volumenkorrektur für Goldrohr 174

Diagr. 4b : Volumenkorrektur für Pyrex-Glasrohr 174

Diagr. 4c : Volumenkorrektur für Aluminiumrohr 175

Diagr. 4d : Volumenkorrektur für Tantalrohr 175

Strömungsapparatur für kinetische Messungen von Thermolysereaktionen in der Gasphase

Beschreibung und Bedienungsanleitung

Funktionsbeschreibung

Die hier beschriebene Meßapparatur für thermokinetische Untersuchungen in der Gasphase orientiert sich an Vorbildern von Kwart [21] und Cramers [22]. Kernstück der Anlage ist ein Reaktor, der nach dem Prinzip der laminaren Strömung arbeitet. Diese Methode garantiert kurze Meßzeiten und einen außerordentlich geringen Substanzverbrauch. Der sinnvolle Anwendungsbereich erstreckt sich von etwa 80° bis über 600°C bei Halbwertzeiten von 10 min bis herab zu 1 sec. Zur Messung geeignet sind Substanzen die verdünnt mit einem leichtflüchtigen Lösungsmittel bei Temperaturen zwischen 20 und 250°C unzersetzt in die Gasphase zu bringen sind. Das Trägergas hält die hochverdünnten Substanzen auch weit unterhalb ihrer Normaldruck-Siedetemperaturen im Gaszustand. Die hohe Verdünnung verhindert intermolekulare Reaktionen und unterdrückt den Einfluß von möglichen Volumen - bzw. Molzahlvergrößerungen bei Zerfallsreaktionen.

Die gesamte Meßanordnung besteht aus einem vorgeschalteten Gaschromatographen, durch den die zu messende Probe gereinigt wird und dann sofort in den Reaktor gelangt. Reine Substanzproben können vor dem Reaktor injiziert werden. Die Reaktionsprodukte werden nach der Pyrolyse in einen nachgeschalteten analytischen Gaschromatographen geleitet, in dem die Zusammensetzung bestimmt wird. Die Gasströme der Gaschromatographen und des Reaktors sind voneinander unabhängig und gestatten es auf einfache Weise, optimale Bedingungen für die Gaschromatographen einzustellen,

während unbeeinflußt davon mit dem Reaktorgasstrom die Kontaktzeit in weiten Grenzen beliebig variiert werden kann.

Der Ausgang des vorgeschalteten Gaschromatographen ist über den Eingang (H) (s. Abb. 1) mit der Meßapparatur verbunden. Die Probe wird über das Umschaltventil (A) in die Vorratsschleife (D) getrieben. Das Ventil (A) wird dann so geschaltet, daß die Probe mit einem konstanten Gasstrom, der vom Strömungsregler (N) geliefert wird, durch den Reaktor (G) strömt. Für Kalibrierungen kann der Reaktor mit dem Ventil (B) kurzgeschlossen werden. Der Wärmeleitfähigkeitsdetektor (F) zeigt an, wann das Thermolysat den Reaktor verlassen hat und in eine weitere Vorratsschleife (E) eintritt. Wenig später zeigt der Detektor (F) mit einem negativen Signal an, daß die Probe die Schleife (E) verläßt ; sie strömt dann durch den Ausgang des WLD (L) aus. Zur Halbzeit zwischen den beiden Detektorsignalen, die bei einem Probelauf gesucht werden muß, befindet sich das gesamte Thermolysat genau in der Mitte der Schleife (E) . In diesem Moment oder bereits kurz nach dem Ende des ersten Signals wird das Ventil (C) umgeschaltet, so daß ein weiterer Gasstrom aus dem Strömungsregler (M) das Thermolysat über das geheizte Anschlußrohr (J) durch den nachgeschalteten analytischen Gaschromatographen treibt.

Beschreibung der Bauteile

Für die Gasversorgung des Reaktors sowie des analytischen Chromatographen werden SIEMENS-Feindruckregler in Verbindung mit Vierfach-Mikroblenden-Umschaltern verwendet.[x] Durch diese Mikrolochblenden fließt das Gas mit Schallgeschwindigkeit, vorausgesetzt, der Druck vor der Blende ist mindestens doppelt so hoch wie dahinter. Damit ist der Gasfluß in weiten Grenzen völlig unabhängig vom dahinterliegenden Strömungswiderstand und hängt nur vom Druck

x) Umschaltventil zur Wahl von vier verschieden großen SIEMENS-Microlochblenden

vor der Blende ab. Dieser Druck wird mit dem Feindruckregler reproduzierbar genau eingestellt und unabhängig von der Belastung konstant gehalten ; er hängt auch nicht vom Druck vor dem Regler ab. Auf diese Weise lassen sich die notwendigen hochkonstanten Gasströme erhalten und gut reproduzieren. Die Rohrleitungen sind sämtlich aus Edelstahl und haben einen Außendurchmesser von 1/8" bzw. 1/16" an den Ventilanschlüssen und 1/4" in den Vorratsschleifen. Die Rohre wurden weitgehend mit Edelstahl-Swagelock-Verbindungen angeschlossen, an den SIEMENS-Bauteilen (Druckregler, Injektor) wurden SIEMENS-Anschlüsse verwendet (Silberdichtung). Die Vorratsschleifen (D) und (E) sind in ihrer Länge so bemessen, daß sie das Volumen eines gesamten Peaks aus dem vorgeschalteten Gaschromatographen aufnehmen können. Die Schleife (D) kann durch ein Kurzschlußstück ersetzt werden, wenn die Proben über den Injektor (O) zugeführt werden, dadurch kann der Zeitaufwand für jede Messung verkürzt werden.

Als Gasumschaltventile (A), (B) und (C) wurden Minivalves der Firma CARLE verwendet. Sie sind aufgrund ihrer Teflon-beschichteten Metallsitze für Umgebungstemperaturen bis 250°C zugelassen.

Der Wärmeleitfähigkeitsdetektor der Firma GOW-MAC, der mit Wolfram-Rhenium-Hitzdrähten bestückt ist, wird von einem SIEMENS-Brückengerät B 30S elektrisch versorgt. Es ist mit einer Überlastsicherung ausgerüstet, die den Brückenstrom entsprechend reduziert, wenn aufgrund von Trägergasausfall, hoher Substanzkonzentration oder zu hoher Detektorblock-Temperatur die Hitzdraht-Temperatur unzulässig ansteigt, so daß ein Durchbrennen der Hitzdrähte sicher verhindert wird. Der Detektor entwickelt bei Helium als Trägergas eine ausgezeichnete Empfindlichkeit.

Alle Teile, die von Substanzproben durchströmt werden, sind in ein Isoliergehäuse aus 19 mm starken MARINITE-Platten einge-

baut ; diese Platten bestehen aus einem feuerfesten Kalk-Silikat-Asbest-Material. Der Innenraum des Gehäuses ist auf Temperaturen oberhalb Raumtemperatur thermostatisiert, die zwar bedeutend unterhalb der Reaktortemperatur liegen müssen, aber verhindern sollen, daß die Substanzen in den Rohrleitungen kondensieren. Die auf dem Gehäuseboden installierten Heizwendeln (220 V, 500 W) werden über einen Temperaturregler TP 24 der Firma HAAKE gesteuert. Der TP 24 ist ein vollelektronischer Zweipunktregler mit PID-Verhalten. Durch Änderung der Impulslängen und-frequenzen wird die Heizleistung automatisch der Differenz aus Soll- und Isttemperatur angepaßt, was gegenüber normalen Zweipunktreglern eine wesentlich verbesserte Regelgüte zur Folge hat. Voraussetzung dafür ist jedoch, daß die separat einstellbaren Regel- und Dauerheizleistungen dem zu regelnden Medium optimal angepaßt sind. Die Ansprechempfindlichkeit von 0,01 °C erlaubt es, die Temperaturschwankungen unterhalb $\pm$0,1 °C zu halten (abhängig von der Zeitkonstante der Regelstrecke). Als Regelfühler benötigt man einen Pt-100-Platinnormwiderstand, der im Luftstrom direkt neben den Heizwendeln installiert ist, damit die Regelstrecke kurz ist. Die Luftumwälzungen im Gehäuse und durch die Heizwendeln besorgt ein Tangentiallüfter, der von einem Asynchronspaltpolmotor (3000 U/min) angetrieben wird. Außerdem treibt der Motor einen weiteren Ventilatorflügel, der den Raum unter dem Ofengehäuse kühlt, in dem die meisten elektrischen Bauelemente untergebracht sind.

Die Anschlußrohrleitungen (H) und (J), die zu den Gaschromatographen führen, werden durch aufgewickelte Heizbandagen (220 V, 100 W) der Firma PILZ geheizt. Elektronische Triac-Leistungsregler (T 1-T 3) dienen zur Einstellung der Heizleistungen. Die Heizpatronen des SIEMENS-Injektorblocks (O) werden auf die gleiche Weise versorgt. Die Gasaustritte (K) und (L) werden durch den Injektorblock mitbeheizt, damit in ihnen keine Substanzen kon-

densieren können. Diese Ausgänge dienen zum Anschluß von geeichten Gasbüretten (10, 25 und 50 ml), in denen durch den Gasstrom Seifenblasen hochgetrieben werden. Mit Hilfe dieser Büretten wird die Strömungsgeschwindigkeit im Reaktor gemessen, aus der die Kontaktzeit errechnet wird.

Alle Temperaturmeßstellen im Gerät (R 1 - R 6) (s. Abb. 3) wurden mit Pt-100-Meßwiderständen bestückt. Für Meßstellen, an denen Temperaturen von über 400 °C auftreten können, wurden Typen mit Keramikmantel gewählt, während an den übrigen Stellen glasummantelte Typen eingesetzt wurden. Für die Widerstands- bzw. Temperaturmessungen steht ein 4-stelliges Digitalohmmeter der Firma WAGNER zur Verfügung, das 0.1 Ohm auflöst, entsprechend einer Genauigkeit der Temperaturmessung von $\pm$ 0.15 °C.

Mit dem Netzschalter (S 1) (s. Abb. 3) wird das gesamte Gerät ein- und ausgeschaltet (rote Kontrolleuchte). Die aus den TP-24-Thermostaten extern zugeführten Heizströme werden aus Sicherheitsgründen über Relais ebenfalls mitgeschaltet. Ein weiterer Schalter (S 2) wirkt nur auf Lüftermotor (M), Ofenheizung (H 6) und Brückengerät (B 30) und ist für den "stand-by-Betrieb" vorgesehen. Beim Öffnen des Gehäusedeckels unterbricht der Microschalter (S 3) die Ofenheizung zweipolig über ein Relais (Rel B), um Kurzschluß- und Stromschlaggefahren bei Arbeiten im Ofenraum zu vermeiden. Die Triac-Leistungsregler (T 1 - T 3) verfügen über Druckschalter am Regelknopf. Die zugehörigen gelben Kontrolleuchten (G) verändern ihre Helligkeit entsprechend der eingestellten Heizleistung. Der 10-polige Schalter (S 4) dient zur Wahl der Temperaturmeßstellen. 7 Positionen sind z. Zt. belegt ; eine davon enthält eine Kurzschlußbrücke mit der Länge der Pt-100-Zuleitungen, um den Leitungswiderstand zum Korrigieren der angezeigten Widerstandswerte zu messen. Die Kabelverbindungen im Gerät laufen über Klemmen-

leisten, die im Gerät und in den Verdrahtungsplänen (Abb. 4) gekennzeichnet sind. Alle elektrischen Anschlußbuchsen sowie der Gasanschluß für die Heliumversorgung (mit GULDE-Verschraubung) befinden sich auf einer Leiste an der Rückwand des Außengehäuses.

Das Außengehäuse besteht aus einem Rahmen von Aluminium-Profilstangen, der mit Aluminiumplatten verkleidet ist. Alle Aggregate, die in den Schalt- und Rohrlaufplänen (Abb. 1, 5) verzeichnet sind, sind in Einschubtechnik in diesen Rahmen eingebaut, so daß sie gut zugänglich und umbaubar sind.

Als präparativer Chromatograph für die Vortrennung ist das Gerät der Firma VARIAN Typ 920 mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor vorgesehen. Zur Trennung werden gepackte 1/4" -Säulen verwendet, die eine gute Trennleistung aufweisen. Der Detektor zeigt 0.01 mg Substanz in 30 ml Trägergas einwandfrei an.

Die Zusammensetzung des Thermolysats wird in einem analytischen Gaschromatographen der Firma SIEMENS Typ 402 geprüft. Es handelt sich um ein Zweisäulengerät mit zwei Flammenionisationsdetektoren (FID) und einem linearen Temperaturprogramm für die Säulenraumheizung. Für die analytischen Trennungen werden gepackte 1/8" -Edelstahlsäulen verwendet.

Die Flächenauswertung der Gaschromatogramme erfolgt mit dem modernen Digitalintegrator Autolab-Minigrator der Firma SPECTRA-PHYSICS. Der Integrator wertet automatisch aufgelöste, nicht aufgelöste und Aufsetzerpeaks aus, ermittelt automatisch aus dem Rauschen seine Empfindlichkeit und kann als programmierter Rechner für chromatographische Auswertemethoden verwendet werden.

Die zuerst gebauten Reaktoren (s. Abb. 5a) enthielten ein 1 m langes und innen 1 mm bzw. 2 mm weites Feingoldrohr (99.99% Goldgehalt, 50 ppm Palladium, 50-100 ppm Silber, 50 ppm Kupfer) [110].

Gold als Reaktormaterial wurde vorgeschlagen, weil Gold allgemein chemisch außerordentlich inert ist und bei der kinetischen Untersuchung der Pyrolyse von gesättigten Paraffinen und einfachen Olefinen bei 580°C, verglichen mit Silber, Platin und Edelstahl, die geringste katalytische Aktivität zeigte [22]. Außerdem besitzt Gold eine ausgezeichnete Wärmeleitfähigkeit. Das Rohr (B) wurde, um einen guten Wärmekontakt zu erzielen, spiralig in Nuten eines Aluminiumkerns (C 1) gewickelt, in dem eine Heizpatrone steckt. Aluminium vereinigt in sich die Vorteile der guten Wärmeleitung, leichter Bearbeitbarkeit und Temperaturbeständigkeit der Oberfläche. Der Kern des Reaktors ist von einem Mantel (C 2) und zwei Deckeln (C 3) umgeben. Die Bohrung (E) für den Regelfühler sitzt im Kern nahe der Patrone, um die Regelstrecke wenig träge zu halten, während der Meßfühler in der Nähe der Goldspirale sitzt. An den Enden des Reaktorrohres wird von einer V-4 A-Stahlmutter (D) ein vergoldeter V-4 A-Stahlkonus, der am Anschlußrohr (F) festgeschweißt ist, in die Goldrohröffnung gepreßt, die von einem konischen Stahlring (G) abgestützt wird. Der gesamte Reaktorblock ist in ein mit Keramikwolle (Cerafelt, Firma J. MANSVILLE) gefülltes Isoliergehäuse aus MARINITE-Platten geschraubt. Die Heizpatrone ist an einen Temperaturregler TP-24 angeschlossen. Man kann Temperaturen bis zu 600°C erreichen, wobei die Temperaturschwankungen unterhalb der Erfassungsgrenze des verwendeten Digitalohmmeters, also unterhalb $\pm$ 0.15°C bleiben. Aufgrund der zylindersymmetrischen Bauweise sind entlang des Reaktorrohres keine Temperaturgradienten zu erwarten.

Da sich überraschenderweise herausstellte [113], daß die Goldoberfläche bei verschiedenen gespannten Kleinringverbindungen bestimmte Umlagerungsreaktionen katalysiert, wurden Strömungsreaktoren aus anderen Materialien hergestellt. Platin- und Palladiumrohr wurde verwendet, um das katalytische Verhalten dieser Metalle im Vergleich

zu demjenigen des Goldes untersuchen zu können, während Tantalrohr (wegen seiner inerten Oxid-Oberfläche), innen teflonbeschichtetes Aluminiumrohr und Glasrohr (oberflächenbehandelt) als inerte Materialien für thermokinetische Untersuchungen vorgesehen wurden. Die Metallrohrreaktoren (s. Abb. 5 b) enthalten einen Aluminiumkern (C 1) in dessen Nuten das Rohr (B) (Länge 1 m, $\emptyset$ innen 2 mm) spiralig aufgewickelt ist. Es ist von einem rohrförmigen Aluminiummantel (C 2) umgeben der mit Aluminiumdeckeln (C 3) verschlossen ist. Der eine Deckel trägt die Rohranschlüsse (F 1), die ähnlich wie die Anschlüsse der Goldreaktoren konstruiert sind. Sie sind jedoch mit Swagelock-Verbindungen versehen. Der Aluminiummantel ist je nach Länge von zwei oder vier Heizbandagen (A) (jeweils 45 W) umgeben. Die Temperaturmeß- und regelfühler sitzen in Bohrungen (E_1) bzw. (E_2) im Kern und im Mantel in der Nähe des Rohres. Die Glasrohrreaktoren sind ähnlich aufgebaut (s. Abb. 5 c). Sie enthalten jedoch statt eines Kerns eine fest gepreßte Füllung aus feinem Aluminiumpulver (Aluminiumbronze) (H). Die Glasrohrausgänge (J) sind mit Stahlrohren (K) gegen Bruch abgestützt. Die Stützrohre, die in den Ofenraum ragen, sind ringsum mit 7 mm-Bohrungen durchlöchert, um die sofortige Abkühlung der Rohranschlüsse unter die Reaktionstemperatur zu ermöglichen. An die Stützrohre werden mit Überwurfmuttern Stahlanschlußrohre angeschraubt, die mit konischen Teflonringen abgedichtet sind. Vor der ersten Benutzung wurden die Glasrohre innen einen Tag lang mit heißer Phosphatpufferlösung behandelt (NaH_2PO_4) und werden während der Benutzung von Zeit zu Zeit in der Gasphase mit silylierenden Reagentien gespült, um saure Oberflächenstellen zu blockieren.

Der Aluminium-Teflon-Reaktor erwies sich bisher als wenig geeignet, da bei den für ihn zulässigen Arbeitstemperaturen bis 250°C aus dem Teflon Spuren leichterflüchtiger Polymerenanteile ab -

dampfen, wodurch die gaschromatographische Analyse des Thermolysats empfindlich gestört wird. Außerdem lag die Streuung der gaschromatographischen Flächenwerte 5-10fach höher als bei den anderen Reaktoren. Das läßt sich evtl. auf Absorptions- und Lösungseffekte der durchgeleiteten Kohlenwasserstoffe in der heißen Teflonschicht zurückführen.

Der Tantalreaktor zeigte bisher keine katalytische Aktivität ; allerdings wurden noch keine Eichmessungen mit ihm vorgenommen. Er ist bis 300°C einsetzbar, da bei höheren Temperaturen Sauerstoff in das Metall eindiffundiert und es im Laufe der Zeit brüchig macht [114].

Für thermokinetische Untersuchungen stehen folgende Reaktoren zur Verfügung :

Glasrohrreaktor	6.387 ml ± 0.12%	Rohr Ø : 3 mm	1 : 0.9 m
Glasrohrreaktor	20.383 ml ± 0.11%	" Ø : 5 mm	1 : 1.2 m
Tantalrohrreaktor	4.304 ml ± 0.15%	" Ø : 2.2 mm	1 : 1.2 m
(Aluminium-Teflon-rohrreaktor	3.667 ml ± 0.12%)	" Ø : 2 mm	1 : 1.2 m
(Goldrohrreaktor	4.412 ml ± 0.09%)	" Ø : 2 mm	1 : 1 m
(Goldrohrreaktor	ca. 1.1 ml	" Ø : 1 mm	1 : 1 m)
(Palladiumreaktor	ca. 4 ml	" Ø : 2 mm	1 : 1 m)
(Platinreaktor	ca. 2 ml	" Ø : 2 mm	1 : 0.5 m)

Die Bestimmung der Reaktorvolumina gelang am genauesten durch Wägung. Das Reaktorrohr wurde im aufgewickelten Zustand zusammen mit dem Kern leer auf 1 mg genau gewogen, mit reinem Tetrachlorkohlenstoff gefüllt und wieder gewogen. Die Volumina und Standardabweichungen ergaben sich aus der Mittlung von 10 Messungen. Durch die thermische Ausdehnung der Materialien wird bei höheren Temperaturen eine Volumenkorrektur notwendig, die aus dem dreifachen linearen Ausdehnungskoeffizienten des entspre-

chenden Rohrmaterials errechnet werden kann. Aufgrund dieser Beziehung sind die Korrekturdiagramme (Diagr. 4a, b, c, d) erstellt worden.

Um die Funktionstüchtigkeit der gesamten Meßanlage zu überprüfen, wurde die bereits in Strömungssystemen genau untersuchte Zerfallskinetik von endo-Dicyclopentadien gemessen und die Ergebnisse mit Literaturdaten [21] verglichen. Als Eichung ist diese Messung jedoch nicht uneingeschränkt verwendbar, da sich strömungssystem-bedingte Fehler auch in den Vergleichsdaten ausgewirkt haben können. Zu Eichmessungen werden Verbindungen verwendet, für die genaue Daten aus Messungen in statischen Reaktoren bekannt sind (s. Kap. Eichung). Für Dicyclopentadien wurde der 4-ml-Goldreaktor eingesetzt. Man arbeitete zunächst mit einem vorgeschalteten Gaschromatographen; dabei wurde festgestellt, daß die Detektoren (WLD) der Apparatur die Komponenten gut anzeigten, wenn nur 0.5 µl einer 2 proz. Lösung eingespritzt wurde, entsprechend 0.01 mg Reinsubstanz. Damit genügen 2-10 mg Substanz für die vollständige Messung einer Thermolysekinetik, wenn bei 5-6 verschiedenen Temperaturen mit je 3-4 verschiedenen Kontaktzeiten (20-80% Umsatz) zu je 3-4 Einzelmessungen gearbeitet wird, was insgesamt im Durchschnitt zu etwa 70 Einzelmessungen pro Verbindung führt. Weiterhin stellte sich heraus, daß bei diesen Mengen (hohe Verdünnung) Ofen- und Rohrleitungstemperaturen von 80°C voll ausreichen, um C_{10}-Kohlenwasserstoffe am Kondensieren zu hindern. Brückenströme von 200 mA im WLD (F), die bei Verwendung von Helium als Trägergas zulässig sind (über die Temperatur- und Gasabhängigkeit des höchstzulässigen Brückenstroms s. Diagr. 1) und eine sehr hohe Empfindlichkeit ermöglichen (Empfindlichkeit steigt mit der dritten Potenz der Stromstärke), erwärmen den WLD-Block um zusätzlich etwa 5°C über die umgebende Ofentemperatur. Daraus läßt sich folgern, daß die Hitzdrahttemperatur im WLD hoch genug ist, um dort thermo-

lytische Reaktionen auszulösen. Eine geringe Zersetzung des Dicyclopentadiens bei ausgeschaltetem Reaktor war offenbar darauf zurückzuführen. Unter 100 mA ist keine Erwärmung des Blocks mehr zu messen ; noch bei 60 mA reicht die Anzeigeempfindlichkeit aus. Eine injizierte Probe von 0.1 µl ergibt bei einer Abschwächerstellung von 32-64 am Brückengerät ein Signal von etwa 0.5 mV auf dem Kompensationsschreiber. Damit ist genügend Reserve für geringere Substanzmengen vorhanden (bei vorgeschaltetem Gaschromatographen).

Im gesamten Rohrleitungssystem ist die Strömung weitgehend laminar ; während des Durchströmens der Substanzen ist keine nennenswerte Verbreiterung der Probenzone (Peakbreite) festzustellen, die evtl. die analytische Untersuchung stören könnte. Die Volumina der bisher benutzten Vorratsschleifen von 60 ml (D) bzw. 130 ml (E) sind ausreichend bemessen, da bei Trägergasströmen von 30 ml/min in den 1/4" -Säulen des präparativen Gaschromatographen die Peaks nicht breiter als 2 min werden. Das Volumen der zweiten Schleife (E) wurde doppelt so groß gewählt, um einer möglichen Verbreiterung durch Turbulenzen der Substanzzone Rechnung tragen zu können. Bei direkter Einspritzung über den Injektor (O) von etwa 0.1-0.2 µl hat die Substanzzone ein völlig unkritisches Volumen von etwa 5 ml (mit der Gasbürette meßbar, während der WLD den Substanzpeak anzeigt). Die 1/16" -Anschlußleitungen der Gasumschaltventile bilden einen gewissen Strömungswiderstand, der im Reaktor einen leichten Überdruck verursacht. Dieser Faktor, der reproduzierbar von der Strömungsgeschwindigkeit abhängt, wurde über einen weiten Bereich mit einem Wasser-U-Rohrmanometer gemessen, so daß er bei der Berechnung der Kontaktzeit berücksichtigt werden kann.
Das Diagramm 2 enthält die Druckkorrektur. Dabei dient als Maßzahl für die Strömung die Stellung der Digitalzahl am Feindruckregler und die Blendennummer der Reaktorströmungsreglung (N).

Strömungsgeschwindigkeiten von 1 - 60 ml/min entsprechend Kontaktzeiten von 3 - 200 sec, je nach Reaktorvolumen, sind ohne Schwierigkeiten einzustellen und an den Gasbüretten zu messen. Höhere Werte sind möglich, jedoch ist bei hohen Strömungsraten die Abweichung des effektiven Reaktorvolumens und damit auch der effektiven Reaktionstemperatur von den statisch gemessenen Werten größer, so daß die gemessenen Daten unverläßlich werden. Bei den hier verwendeten Reaktoren wurden diese Grenzen bisher noch nicht erreicht und daher auch nicht experimentell ermittelt. Mit den angegebenen Strömungsraten lassen sich mit einem Reaktor Temperaturbereiche von 50 - 70°C überstreichen. Wenn dieser Bereich ausgedehnt werden soll, muß mit einem Reaktor weitergemessen werden, dessen Volumen entsprechend kleiner oder größer ist. Allerdings dürfen die Rohrdurchmesser nicht zu groß gewählt werden, um im Reaktor die laminare Strömung zu erhalten und eine longitudinale Diffusion zu verhindern [22].

Die Testuntersuchungen am Dicyclopentadien im Bereich von 230 - 280°C lieferte Geschwindigkeitskonstanten, die bei der Auftragung von ln (k) gegen 1/T gut auf einer Geraden lagen. Die gefundene Aktivierungsenergie von 36.2 kcal/mol liegt zwischen den Werten, die Kwart [21] und Mitarb. mit einer ähnlichen Strömungsapparatur gemessen haben (35 - 39 kcal/mol).

Praktische Durchführung von Messungen, Bedienungsanleitung

Ergänzend zu den folgenden Ausführungen müssen die Betriebsanleitungen der Zusatzaggregate (VARIAN-Typ 920, SIEMENS-L 402, HAAKE-TP-24, WAGNER-Digitalohmmeter, LINSEIS-Kompensationsschreiber) unbedingt beachtet werden.

Inbetriebnahme

Wenn die Zusatzaggregate angeschlossen und eingeschaltet sind, wird das Hauptgerät mit S1 und S2 eingeschaltet ; dabei leuchtet die rote Kontrolleuchte an der Schalterplatte auf, andernfalls ist die Sicherung auf der Anschlußleiste der Gehäuserückwand zu überprüfen. Die benötigten Regler T1 bis T3 werden durch Knopfdruck eingeschaltet und entsprechend der gewünschten Temperatur eingeregelt. Für T1 und T2 (Ein- und Auslaß für Gaschromatographen) gelten als Richtwerte : Skalenwert O = 65°C, 3.5 = 120°C . Diese Werte hängen von der Raumtemperatur ab. T3 kann zunächst auf 5 eingestellt werden (Injektorheizung) . Die Injektortemperatur wird relativ stark von der Ofentemperatur beeinflußt, denn der Injektorblock ist von außen auf die Ofenwand geschraubt. In Stellung 5 werden Temperaturen von mindestens 110°C erreicht. Für Temperaturen von 200°C wird Stellung 7-8 benötigt. H1 und H2 (Anschlußrohre) heizen schnell hoch, H3 (Injektor) hat eine relativ hohe Wärmeträgheit.

Anschließend werden die HAAKE-Thermostaten auf die gewünschten Temperaturen eingestellt. Die Rückführung (Regler auf der Rückseite) muß voll eingestellt sein, die Neutraleingänge sollen abgeschaltet sein (sonst Einbuße an Regelqualität) ; evtl. kann ein Leitungsabgleich entsprechend der Betriebsanleitung erfolgen . Die Regel- und Dauerheizraten müssen entsprechend dem Wärmeverlustverhalten von Ofen und Reaktor eingestellt werden ; das bedeutet, gleiche Ein-Aus-Zeiten der roten Regelkontrollampe müssen erreicht werden ; je kürzer die Intervalle sind, umso besser ist die Regelung. Die erreichbaren Intervalldauern bei der Reaktorheizung betragen 0.5-1 sec, bei der Ofenheizung 2-8 sec. Um das zu erreichen, soll die Regelleistung möglichst niedrig , die Dauerleistung möglichst hoch eingestellt sein, jedoch besser nicht über 80%. Sonst könnte

die Temperatur "durchgehen", da die Dauerheizung die Wärmeverluste überkompensieren kann und damit die Reglung unwirksam wird. Als Anhaltswerte gelten für den Ofenthermostaten bei 100°C Regelheizung 4.5, Dauerheizung 80% ; für den Reaktorthermostaten gilt bei 250°C Regelheizung 5, Dauerheizung 80% . Wenn zum anfänglichen schnellen Hochheizen die Regelheizung höher eingestellt wird, muß unbedingt die Dauerheizung stark zurückgenommen werden (am besten ausschalten), damit durch Unachtsamkeiten unter keinen Umständen die Temperaturen unkontrolliert ansteigen können (s.o.) . Das ist besonders für die Ofentemperaturen wichtig, da die CARLE-Gasumschaltventile nur bis max 250°C Umgebungstemperatur eingesetzt werden dürfen. Nach dem Einschalten ist die Temperaturkonstanz in spätestens einer Stunde erreicht.

Am Druckminderer der Helium-Stahlflasche werden 8-10 bar Überdruck eingestellt. Dann werden die Feinregler (N, M) eingestellt. Ein Anhaltswert für die Reaktorversorgung (Regler N) ist die Einstellung 160/2 (Digitalwert/Blende), sie entspricht einer Strömungsrate von 5 ml/min ; für die Gasversorgung des analytischen Chromatographen (Regler M) liefert die Einstellung 210/3 eine Strömungsrate von ungefähr 30 ml/min Trägergas, gemessen am Anschlußrohr (J), entsprechend einem brauchbaren mittleren Wert für 1/8 "-Trennsäulen.

Nach dem Einregulieren des Reaktorträgergases kann der WLD-Brückenstrom eingeschaltet werden (60-80 mA) . Nähere Angaben dazu befinden sich in der Betriebsanleitung des SIEMENS-Chromatographen L-402, z.B. das wichtige Einstellen der Überlastsicherung, s. auch Diagr. 1 .

Die CARLE-Ventile haben zu Beginn folgende Stellung :
Ventil (A) : Aus, (Injektor), Ventil (B): Ein oder Aus,

Ventil (C) : Ausgang WLD.

Nachdem das Digitalohmmeter nach Bedienungsvorschrift kalibriert worden ist (von Zeit zu Zeit überprüfen !), ist die Anlage arbeitsbereit.

Bereitschaftsstellung

Bei zwischenzeitlichen Unterbrechungen von Meßserien (z. B. über Nacht) können mit dem Schalter S 2 Lüftermotor und Ofenheizung sowie sicherheitshalber das Brückengerät abgestellt werden. Zweckmäßigerweise sollte dann auch die Heliumversorgung am Reduzierventil der Stahlflasche unterbrochen werden. Wenn an allen anderen Einstellungen nichts geändert wird, stellen sich nach dem erneuten Einschalten von S 2 alle Werte nach kurzer Zeit reproduzierbar ein (20 min Anheizzeit für den Ofen).

Ablauf des Meßvorgangs

Die zu vermessende Substanz wird in 1 - 10 proz. Lösung (inertes Lösungsmittel, z. B. Benzol, Cyclohexan) in den vorgeschalteten Gaschromatographen eingespritzt, der eine 1/4" -Trennsäule enthält und dessen Trägergasstrom (Helium) auf 30 ml/min eingestellt ist ; der Gasstrom kann am Ausgang GC (K) des Hauptgerätes gemessen werden. Wenn der GC-Detektor anzeigt, daß die gewünschte Substanz den Chromatographen verläßt, wird das Probenzuführungsventil (A) auf GC geschaltet und sofort nach Ende des angezeigten Peaks zurück auf Aus, (Injektor) gedreht. Wenn statt des Gaschromatographen der Injektor (O) benutzt wird[x] bleibt das Ventil (A) immer in dieser Stellung stehen. Das Reaktor-

x) Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, 0.1-0.3 µl einer 0.5-5 proz. Lösung zu injizieren.

ventil (B) steht auf Aus , wenn die Anfangskonzentration der Probe bestimmt werden soll, sonst steht es auf Ein . Nach einiger Zeit zeigt der Detektor (F) auf dem Schreiber ein Signal an. Wenn der Schreiber die Grundlinie wieder erreicht hat, wird das Produkt-Austritt-Ventil (C) auf GC gedreht.

Wenn Veränderungen an der Strömungsrate für den Reaktor vorgenommen werden sollen oder wenn Ventil (B) geöffnet wird, ist es günstig, diese Veränderungen vorzunehmen, solange Ventil (C) auf GC steht ; denn diese Veränderungen lösen am Detektor (F) störende Signale aus, die jedoch schnell vorübergehen, da die lange Schleife (E) dann von den Störungen nicht durchlaufen werden muß, bevor diese den Detektor im Referenzkanal das zweite Mal erreichen (s. dazu Abb. 1). Veränderungen des Reaktorgasstromes sollten nur hin zu größeren Digitalzahlen des Feindruckreglers erfolgen ; dann ist anschließend die Strömung sofort wieder konstant. Andernfalls dauert es lange, bis im Feindruckregler der noch vorhandene Überdruck abgebaut ist, und vor der Microblende ein konstanter Druck herrscht. Wenn dieser Druck zu kleineren Digitalzahlen hin verändert werden muß, sollte man am Feindruckregler zunächst 000 einstellen und seinen Inhalt über die größte Blende, Nr. 4, bis etwas unter den gewünschten Vordruck entleeren (Dauer 1 - 5 min) . Anschließend kann der gewünschte Wert eingestellt werden.

Wenn auf dem Schreiber des analytischen Gaschromatographen das Signal des Lösungsmittels abfällt, kann man sicher sein, daß sich die Probe quantitativ auf der Trennsäule befindet ; dann wird das Ventil (C) zurück auf Ausgang WLD gestellt. Nach beendeter Registrierung des analytischen Chromatogramms oder bei langen Kontaktzeiten entsprechend vorher kann erneut eine Probe injiziert werden.

Die Messung des Reaktorgasstroms erfolgt am Ausgang WLD (L)

mit einer Seifenblasengasbürette angemessener Größe. Dabei wird der Mittelwert aus 5 - 10 Einzelmessungen verwendet.

Die Temperaturen ergeben sich aus den Ohm-Werten am Digitalohmmeter mit Hilfe der Pt-100-Korrelationstabelle (s. Diagr. 3). Die abgelesenen Widerstandswerte müssen um den Wert reduziert werden, der bei Stellung Kal. des Temperaturwahlschalters (S 4) angezeigt wird (Meßleitungswiderstand).

Auswertung, Fehlerdiskussion, Eichung

Für die im Folgenden beschriebene Auswertung der etwa 70 Einzelmessungen pro Verbindung sowie für die Erstellung von Tabellen und Diagrammen der errechneten Daten wurde ein Computer-Programm in Standard-FORTRAN-IV entwickelt.

Errechnung der kinetischen Daten aus den Meßwerten

Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten von Reaktionen erster Ordnung, so wie sie in der beschriebenen Apparatur verfolgt werden, wird die Anfangskonzentration C_o des Substrats benötigt, sofern man die Konstante nicht aus der Steigung der Funktion (Gl 1) ermitteln will.

$$(Gl\ 1) \qquad \cdot \ln(c) = f(t)$$

Letzteres ist hier wenig vorteilhaft, da man für eine ausreichende Zahl von Kurvenpunkten bei vielen verschiedenen Kontaktzeiten t messen sollte ; das bedeutet einen enormen Zeitaufwand, da pro Kontaktzeit zur Mittelwertbildung 3 - 4 Einzelmessungen erforderlich sind (Dauer je 10 - 20 min). Besser errechnet man die Werte nach (Gl 2) und arbeitet

$$(Gl\ 2) \qquad k = -(1/t) \cdot \ln(c/c_o)$$

pro Meßtemperatur bei 3 - 4 Kontaktzeiten. Aus den 10 - 20 erhaltenen Werten für k wird der Mittelwert gebildet, der dann ziemlich verläßlich ist. Abweichungen von der 1. Ordnung (Gleichgewichte, durch Verunreinigungen veränderte Peakflächen in auszuwertenden Chromatogrammen) sind an einer systematischen Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k von der Kontaktzeit zu erkennen ; das würde bei der Auswertung nach (Gl 1) einer gebogenen Linie entsprechen.

Wenn die Probe über den eingebauten Injektor zugeführt wird, mischt man der zu messenden Verbindung eine Inertsubstanz als inneren Standard zu (z. B. ein alkylierter Aromat), dessen Fläche F_{st} bei der Auswertung des Chromatogramms als Bezugswert dient. Damit errechnen sich die Konzentrationen für (Gl 2) aus (Gl 3). Die Anfangskonzentration c_o wird bei kurzgeschlossenem

$$(Gl\ 3) \qquad C = F/F_{st} ; \qquad c_o = F_o/F_{st}$$

Reaktor ermittelt. Wird die Probe statt über den Injektor über einen vorgeschalteten Chromatographen zugeführt, kann kein innerer Standard verwendet werden. Dann werden in (Gl 2) für die Konzentration direkt die gemessenen Flächenwerte eingesetzt, für c_o die Summe der Flächen von Produkt- und Eduktpeaks. Allerdings müssen in diesem Fall von allen an der Thermolyse beteiligten Reaktionspartnern durch eine Eichung des Flammenionisationsdetektors die Flächenvergleichsfaktoren bestimmt werden, mit denen die entsprechenden Flächen zu multiplizieren sind, bevor sie in (Gl 2) eingesetzt werden. Diese Eichung ist ebenfalls

$$(Gl\ 4) \qquad k_z = (k \cdot c_z \cdot f_z) / (c_o - c)$$

notwendig, wenn die Geschwindigkeitskonstante k_z der Produktzunahme (z. B. bei Parallelreaktionen) bestimmt werden soll (Gl. 4). k, c und c_o sind die Werte der Eduktabnahme aus (Gl 2), f_z der Vergleichsfaktor zwischen den Flächen von c_z und c .

Die Kontaktzeit t für (Gl 2) muß von der Raumtemperatur, bei der sie gemessen wird nach den Gasgesetzen auf die Reaktortemperatur korrigiert werden. Sie wird nach (Gl 5) errechnet.

$$(Gl\ 5) \qquad t = \frac{V}{F_1} \cdot \frac{T_m}{T_r} \cdot \frac{P_r}{P_m}$$

V : Reaktorvolumen, Ausdehnungskorrektur auf T_r nach Diagr. 4 enthalten

T_m : Temperatur an der Meßbürette

T_r : Reaktortemperatur

$\frac{P_r}{P_m}$: von F_1 abhängiger Überdruck im Reaktor, nach Diagr. 2 bestimmt

F_1 : gemittelte Strömungsgeschwindigkeit an der Meßbürette

Die Aktivierungsenergie AE und der praeexponentielle Faktor k_o werden aus dem Arrhenius-Ansatz (Gl 6) durch lineare Regression gewonnen.

$$(Gl\ 6a) \qquad k = k_o \cdot \exp(-AE/(R \cdot T));$$

$$(Gl\ 6b) \qquad \ln(k) = \ln(k_o) - AE/(R \cdot T)$$

$$(Gl\ 7) \qquad k = \frac{K \cdot T}{h} \cdot \exp(\Delta S^{\ddagger}/R) \cdot \exp(\Delta H^{\ddagger}/(R \cdot T))$$

$$(Gl\ 8) \qquad \Delta H^{\ddagger} = AE - R \cdot T$$

K : Boltzmannkonstante

h : Plank'sches Wirkungsquantum

R : allgemeine Gaskonstante

T : absolute Temperatur

Die Aktivierungsentropie $\Delta S^{\ddagger}$ und die Aktivierungsenthalpie $\Delta H^{\ddagger}$ werden nach der Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten aus (Gl 7) und (Gl 8) für 25°C errechnet [115]. Die Geschwindig-

keitskonstante bei 25°C kann nach (Gl 6a) errechnet werden.

Fehlerrechnung

Alle im Folgenden angegebenen Werte für relative Fehler sind mittlere Standardabweichungen, die nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz durch partielle Differentiationen aus den Gleichungen (2), (4), (5), (6) und (7) gewonnen wurden. Der Fehler der Kontaktzeit t errechnet sich aus (Gl 9) (in der Praxis 0,2 - 0,6%):

$$(Gl\ 9) \quad \frac{dt}{t} = \sqrt{\left(\frac{dV}{V}\right)^2 + \left(\frac{dF_1}{F_1}\right)^2 + \left(\frac{dT_m}{T_m}\right)^2 + \left(\frac{dP}{P}\right)^2 + \left(\frac{dT_r}{T_r}\right)^2}$$

$\frac{dT_r}{T_r}$: Meßfehler der Reaktortemperatur (etwa 0,05 %)

$\frac{dV}{V}$: Volumenmeßfehler des Reaktors (etwa 0,1 %)

$\frac{dF_1}{F_1}$: statistischer Meßfehler des Reaktorgasstromes durch Mittlung von 5 - 10 Einzelmessungen gewonnen. Enthält Volumenfehler der Meßbüretten, Fehler der Zeitmessung (0,2 – 0,6%)

$\frac{dT_m}{T_m}$: Meßfehler der Raumtemperatur (etwa 0,05 %)

$\frac{dP}{P}$: Meßfehler des Reaktorüberdruckes (etwa 0,001 %)

Der Fehler der Geschwindigkeitskonstanten (Gl 2) wird für 50 proz. Umsatz aus (Gl 10) errechnet, d.h. $c/c_o = 1/2$.

$$(Gl\ 10) \quad \frac{dk}{k} = \sqrt{\left(\frac{dt}{t}\right)^2 + \left(\frac{dk_{st}}{k_{st}}\right)^2 + \left(\frac{dc_o}{c_o \ln(2)}\right)^2} \quad (2 - 10\%)$$

$\frac{dc_o}{c_o}$: statistischer Meßfehler der Anfangskonzentrationen, durch Mittlung von Einzelmessungen gewonnen (1 - 2%)

$\frac{dk_{st}}{k_{st}}$: statistische Standardabweichung der Geschwindigkeitskonstanten, durch Mittlung aller Meßwerte bei einer

Temperatur erhalten. Beinhaltet im Wesentlichen die Fehler der chromatographischen Auswertung und die durch Temperaturschwankungen ausgelösten Fehler von k (1 - 8%).

Der Fehler der Geschwindigkeitskonstanten k_z der Produktzunahme errechnet sich aus (Gl 11), ebenfalls 50 proz. Umsatz angenommen.

$$(Gl\ 11) \quad \frac{dk_z}{k_z} = \sqrt{(\frac{dk}{k})^2 + (\frac{df_z}{f_z})^2 + (\frac{dk_z}{k_z})^2_{st} + (\frac{2dc_o}{c_o})^2}$$

(4 - 12%)

$\frac{dk}{k}$: s. (Gl 10)

$(\frac{dk_z}{k_z})_{st}$: entspricht $\frac{dk_{st}}{k_{st}}$ in (Gl 10) (3 - 11%)

$\frac{df_z}{f_z}$: Meßfehler der Korrekturfaktoren für die FID-Ansprechempfindlichkeit durch Mittlung aus 10 Einzelmessungen gewonnen (etwa 0,5%).

Aus den Gleichungen (Gl 12) und (Gl 13) errechnen sich die Fehler der Arrhenius-Aktivierungsenergie und des praeexponentiellen Faktors.

$$(Gl\ 12) \quad \frac{dAE}{AE} = \frac{d\,\Delta H^{\ddagger}}{H^{\ddagger}} = \sqrt{(\frac{d\Delta T}{\Delta T})^2 + [\frac{d(k_2/k_1)}{(k_2/k_1)\ln(k_2/k_1)}]^2}$$

(2 - 4%)

ΔT : maximale Meßtemperaturdifferenz (40 - 60°C)

$d\Delta T$: doppelter absoluter Temperaturmeßfehler durch Ohm-Meter-Fehler ($2x \pm 0.15$°C) und Pt-100-Meßfehler, s. Diagr. 3 ($\pm$ 0.05°C pro 10°C dT); etwa $\pm$ 0.6°C

k_2/k_1 : Verhältnis der Geschwindigkeiten bei größter und kleinster Temperatur

$$\frac{d(k_2/k_1)}{k_2/k_1} = \text{etwa} \quad 2\frac{dk}{k}\,; \quad \frac{dk}{k} : \text{Werte aus (Gl 10) bzw. (Gl 11) aus allen Werten gemittelt (2 - 6\%).}$$

Der Fehler in der Aktivierungsenergie ist umso kleiner je größer der mit Meßpunkten überstrichene Temperaturbereich (ΔT) ist. Da die Fehler in den Geschwindigkeitskonstanten weniger stark ins Gewicht fallen als die Temperaturmeßfehler, verringert sich der Fehler der Aktivierungsenergie rasch mit größerwerdendem ΔT.

$$\text{(Gl 13)} \quad \frac{d\ln(k_o)}{\ln(k_o)} = \frac{1}{\ln(k_o)} \cdot \sqrt[2]{\left(\frac{dk}{k}\right)^2 + \left(\frac{dAE}{R\cdot T}\right)^2 + \left(\frac{d\Delta T \cdot AE}{2 \cdot R \cdot T^2}\right)^2}$$

(2 - 5%)

dAE : absoluter Fehler der Aktivierungsenergie

$d\Delta T/2$: s. (Gl 11), halber Wert, da keine Temperaturdifferenz in die Rechnung eingeht

T : mittlere Meßtemperatur

Es ist nicht sinnvoll, den Fehler $\frac{dk_o}{k_o}$ anzugeben, da aufgrund der exponentiellen Beziehung zwischen k_o und $\ln(k_o)$ Werte von $\pm$ 100 % errechnet würden ($\frac{dk_o}{k_o} = d\ln(k_o)$). Dieselben Überlegungen gelten für den Fehler der Geschwindigkeitskonstanten bei 25°C.

Der absolute Fehler $d\,\Delta S^{\ddagger}$ der Aktivierungsentropie errechnet sich aus (Gl 14).

$$\text{(Gl 14)} \quad d\,\Delta S^{\ddagger} = \frac{d\ln(k_o)}{\ln(k_o)} \cdot \ln(k_o) \quad \text{(in der Praxis } \pm \text{ 1-2 cal/(grad · mol))}$$

$\frac{d\ln(k_o)}{\ln(k_o)}$: s. (Gl 13)

Eichung

Den im vorigen Kapitel diskutierten statistischen Meßfehlern überlagern sich systematisch Fehler, die dem Strömungssystem aufgrund von nichtidealem Verhalten grundsätzlich innewohnen. Die statisch gemessenen Werte für Reaktorvolumen bzw. Kontaktzeit und Wirkungsbereich der Reaktionstemperatur weichen von den tatsächlich auftretenden dynamischen Werten ab ; sie sind von der Strömungsgeschwindigkeit abhängig. Durch die Strömung sind Beginn und Ende der Reaktionszone nicht genau zu definieren ; das beeinflußt direkt die Kontaktzeit und hat zur Folge, daß die angenommene Reaktionstemperatur auf ein anderes Reaktorvolumen wirkt als auf das direkt gemessene. Diese Fehler steigen mit der Strömungsrate an, während bei kleinen Strömungsraten die durch axiale Diffusion im Reaktorrohr ausgelösten Streuungen in der Kontaktzeit an Einfluß gewinnen. Diese Fehler, die auch quantitativ diskutiert wurden [21, 22], lassen sich durch lange, dünne Reaktorrohre weitgehend zurückdrängen ; allerdings bewirkt diese Maßnahme ein ungünstigeres Verhältnis zwischen Reaktorvolumen und Wandfläche. Eine weitere systematische Abweichung, die nur durch gerührte, flüssige Wärmeübertragungsmedien vollständig zu beseitigen ist, liegt an Temperaturgradienten innerhalb des Reaktorblocks bzw. entlang des Reaktorrohres. Wenn sich bei Zerfallsreaktionen die Molzahl vergrößert, entsteht daraus prinzipiell ein weiterer Fehler, der jedoch wegen der enorm hohen Verdünnung ($1 : 10^6$) vernachlässigbar klein ist [22].

Die systematischen Fehler lassen sich im Einzelnen nicht quantitativ erfassen. Daher bietet sich an, eine Strömungsmeßapparatur mit Verbindungen zu eichen, deren kinetische Daten in prinzipiell genauer arbeitenden statischen Reaktorsystemen gewonnen wurden. Als Eichsubstanz wurde für den 6-ml-Glasreaktor Vinylcyclopropan

gewählt, das bei der Umlagerung als Hauptprodukt Cyclopenten liefert. Die gemessene Aktivierungsenergie betrug 50.0 kcal/mol, der praeexponentielle Faktor 7.4×10^{13}. Innerhalb der Fehlergrenzen fallen diese Werte mit den bekannten Literaturwerten von Frey[13a] und Wellington[13b] zusammen (vergl. Tab. 1a-c)

Tabelle 1a: Vinylcyclopropanumlagerung, Datenvergleich

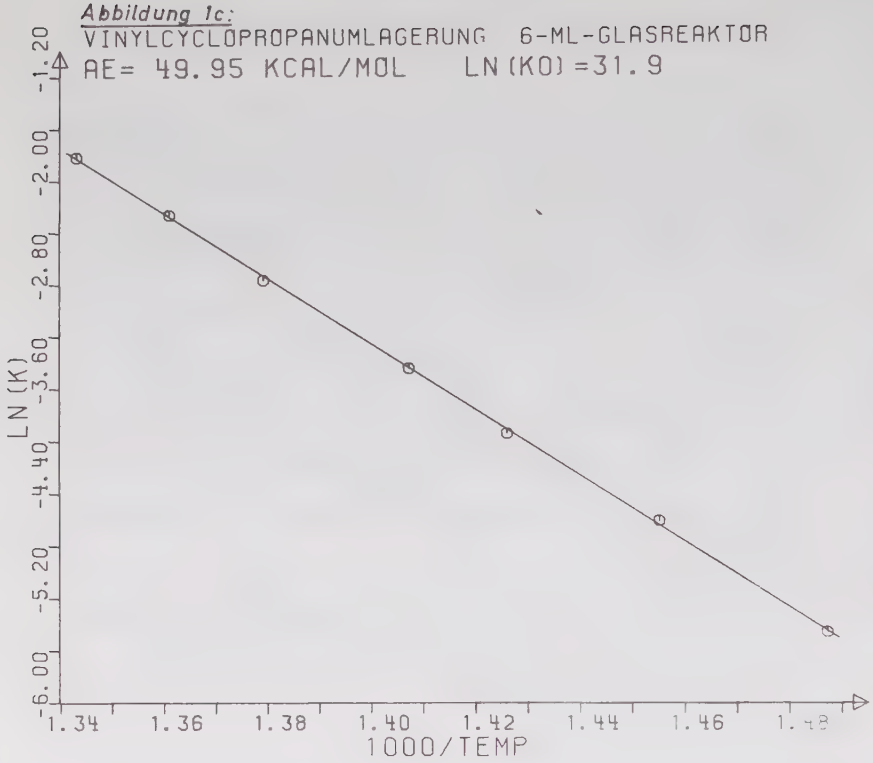
Gesamtreaktion	6-ml-Glasreaktor	Wellington[13b]	Frey[13a]
AE =	50.0 kcal/mol	50.0 kcal/mol	--
k_o =	7.42×10^{13}	5.3×10^{13}	--
Cyclopentenbildung			
AE =	--	49.7 kcal/mol	49.6 kcal/mol
k_o =	--	4.1×10^{13}	3.16×10^{13}

Tabelle 1c: Kinetische Daten der
VINYLCYCLOPROPANUMLAGERUNG 6-ML-GLASREAKTOR

TEMP.(GRAD K)	TEMP.(GRAD C)	GESCHW.KONST.(PRO SEC)
672.4	399.2	.426-02 +- .20-03
687.2	414.0	.994-02 +- .34-03
701.2	428.0	.194-01 +- .11-02
710.6	437.4	.320-01 +- .21-02
725.0	451.8	.627-01 +- .29-02
734.7	461.5	.104+00 +- .39-02
744.5	471.3	.162+00 +- .46-02

ARRHENIUS-AKTIVIERUNGSENERGIE (KCAL/MOL): 49.95 +- .98
AKTIVIERUNGSENTHALPIE BEI 25 GRAD C (KCAL/MOL): 49.36 +- .98
AKTIVIERUNGSENTROPIE BEI 25 GRAD C (CAL/MOL*GRAD): 2.94 +- .70
LOG(KO): 13.87 +- .30
PRAEEXPONENTIELLER FAKTOR KO (PRO SEC): .742+14
GESCHWINDIGKEITSKONSTANTE BEI 25 GRAD C (PRO SEC): .171-22
FREIE AKTIV.-ENTHALPIE BEI 25 GRAD C (KCAL/MOL): 48.49 +- .98

Abbildung 1c:



Die systematischen Abweichungen des 6-ml-Glasreaktors von statischen Reaktoren sind damit in diesem Temperaturbereich unbedeutend. Es ist allerdings sinnvoll, auch in anderen Bereichen Eichmessungen vorzunehmen, da systematische Fehler temperaturabhängig sein können. Das gilt ebenfalls für die noch notwendigen Eichungen der anderen Reaktoren.

Umbau- und Reparaturhinweise, Wartung

Reaktorenwechsel

Der Goldreaktor wird mitsamt seinem Isoliergehäuse ausgebaut. Dazu werden die Rohrzwischenteile zwischen dem Gerüstblech (s. Abb. 2) und den Reaktoranschlußrohren entfernt, und die

Anschlüsse der Thermofühler (linke Gehäuseseite) und der Heizpatrone (rechte Gehäuseseite) unter dem Ofenboden abgeklemmt und vorsichtig nach oben gezogen, ohne die Glasseidenisolierung der Kabel zu beschädigen oder innere Schweißstellen der Kabel abzureißen. Dazu sollte das Brückengerät etwa 10 cm vorgezogen werden.

Für die anderen Reaktoren wird eine MARINITE-Zwischenwand in den Ofenraum eingebaut, an der von hinten die Reaktoren und ihre Gehäuse festgeschraubt werden. Die Schrauben dürfen nur sehr leicht festgezogen werden, da sonst ihre selbstgeschnittenen Gewinde im MARINITE-Material ausreißen. Durch die Öffnung in der Wand, die nach dem Einbau mit Steinwolle gefüllt werden sollte, ragen die Rohranschlüsse in den Ofenraum und werden dort mit entsprechend gebogenen Rohrstücken mit den Gerüstblechanschlüssen verbunden. Werden diese Reaktoren untereinander gewechselt, wird das Isoliergehäuse abgeschraubt (Deckel zuerst entfernen), die Steinwolle entfernt, die Thermofühler vorsichtig (Bruchgefahr der Widerstände und Lötungen) aus ihren Bohrungen gezogen und die Kabel der Heizschellen von der Klemme neben dem Reaktor gelöst. Wenn der neue Reaktor eingeschraubt ist, muß den Thermofühlern besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden. Regel- und Meßfühler dürfen nicht verwechselt werden x). Sie müssen mitsamt ihrer empfindlichen Glasseidenisolierung in die Bohrungen geschoben werden, sonst können Meß- und Regelfehler durch Kurzschlüsse auftreten. Jeweils zwei Heizschellen sollten hintereinandergeschaltet werden, um die Heizdrähte bei voller Spannung nicht unnötig zu belasten ; Temperaturen von über 600°C sind so ohne weiteres zu erreichen. Die Muttern über den Teflondichtungen der Glasreaktoranschlüsse sollen mit den Fingern festgezogen werden ; danach dreht man mit einem Schraubenschlüssel noch 1/8- bis 1/4-Umdrehung nach ; sonst besteht die

---

x) Der Regelfühler sitzt immer nahe der Heizung

Gefahr , daß in der Hitze die Teflondichtungen verquetscht und damit undicht werden.

Weitere Ein- und Ausbaubeschreibungen

Alle Aggregate der Frontplatte sind mit den von vorn sichtbaren Schrauben zu lösen und nach vorn herauszunehmen, nachdem die entsprechenden Rohr- oder Kabelanschlüsse im Gehäuseinneren gelöst wurden.

Die Frontplatte vor dem Ofengehäuse wird durch die Imbusschrauben der Handgriffe gehalten. Dahinter liegt ein flacher, mit Steinwolle gefüllter Blechkasten, unter dem der Injektor auf die vordere Ofenwand geschraubt ist.

Das Metallgerüst im Ofenraum kann komplett mit Rohren, Ventilen dem WLD, den Schleifen und der Heizung herausgenommen werden ; es ist nur auf dem Ofenboden verschraubt. Vorher müssen Lüfterrad und Motor abgeschraubt werden, sowie die Rohranschlüsse zu den Aus- und Eingängen gelöst werden. Außerdem muß man die Pt-100-Widerstände abschrauben und die WLD-Kabel aus dem Gehäuse herausziehen , nachdem sie abgelötet wurden.

A c h t u n g !

Bei Arbeiten im Gerät (abgeschraubte Seitenverkleidungen) muß der Netzstecker gezogen sein und die HAAKE-Thermostaten ausgeschaltet werden, falls sie angeschlossen bleiben.

Bei Arbeiten im Ofenraum wird durch das Öffnen des Deckels automatisch die Heizung zweipolig abgeschaltet, so daß keine Kurzschluß- oder Stromschlaggefahren bestehen.

Alle Metallteile des Gehäuses und die Rohrleitungen sind mit der Netz-Schutzerdung verbunden (über Netzkabel und Thermostatenanschlüsse).

Die Anschlüsse der Kabel an den Heizbandagen des Ein - und Auslasses reißen in der Bandage sehr leicht ab und sollten daher mechanisch nicht beansprucht werden. In die Bandagen sind Thermofühler eingewickelt ; daher sollten die Anschlußrohre nicht unnötig gebogen und bewegt werden.

Wartung , Reinigung

Der Lüftermotor ist mit wartungsfreien Sinterlagern ausgestattet.

Wenn beim Berühren des Knopfes am Temperaturwahlschalter S 4 die Anzeige des Ohmmeters schwankt, muß der Schalter von hinten mit einem nicht aggressiven Kontaktspray (am besten Tuner 600 der Firma KONTAKT) behandelt werden, um die Meßfehler durch störende Übergangswiderstände (Korrosion) zu unterbinden.

Artefakte, die eindeutig nur aus der Meßapparatur in den analytischen Gaschromatographen gelangen (z. B. durch eingeschleppte schwerflüchtige Substanzen), können durch Ausheizen über Nacht entfernt werden. Dazu wird der Ofen auf 220°C, der Reaktor noch höher geheizt und die Strömungsregler auf 160/1 gestellt. Die Apparatur kann außerdem im leicht warmen Zustand mit flüchtigen organischen Lösungsmitteln (Chloroform , Toluol) gespült werden. Man ersetzt am Gerüstblech (s. Abb. 2) den Injektoranschluß durch ein geeignetes Füllrohr, in das das Lösungsmittel eingefüllt wird. Ventil (A) muß dabei auf Aus

stehen, Ventil (C) zweckmäßigerweise auf GC . Die großvolumige Schleife (E) wird dadurch ausgelassen ; sie sollte im ausgebauten Zustand gespült werden, wenn es überhaupt nötig erscheint. Das Lösungsmittel tritt aus Ausgang WLD aus. Nach der Reinigung wird das Lösungsmittel ausgeblasen, die alten Anschlüsse wiederhergestellt und die Apparatur ausgeheizt. Vor der nächsten Benutzung sollte ein silylierendes Reagens eingespritzt und mit geringer Geschwindigkeit durch die Apparatur getrieben werden, um mögliche Säurespuren zu entfernen .

Abbildung 1:
Rohrleitungsschema

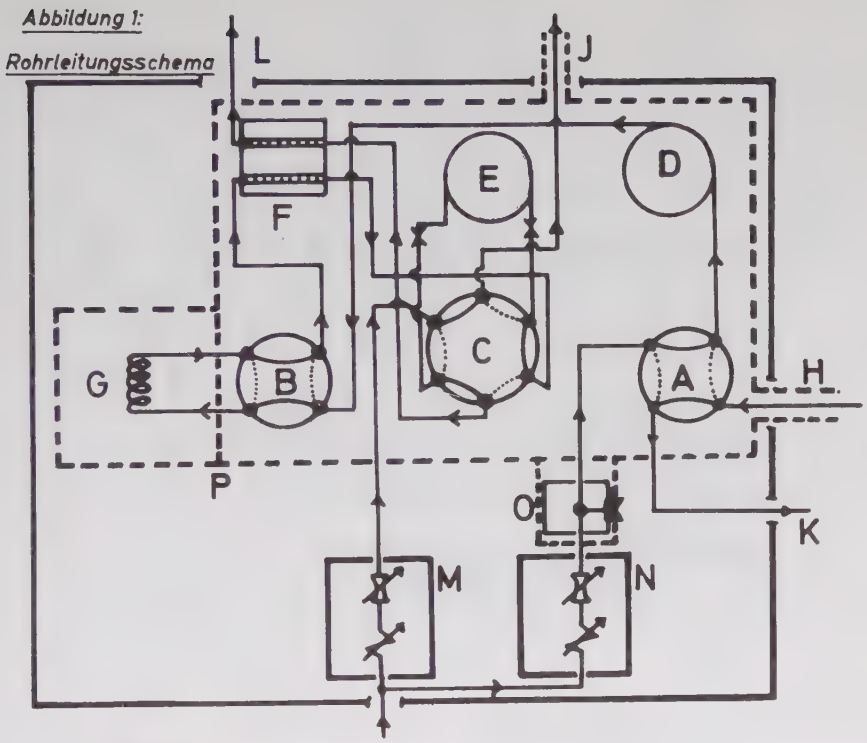
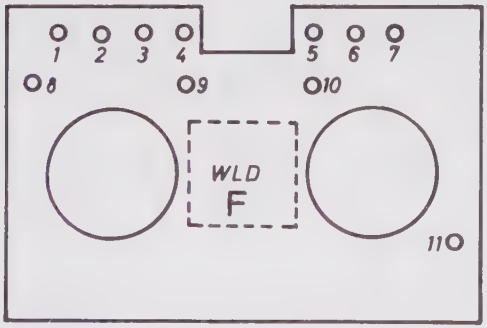


Abbildung 2:
Rohrverbindungen an der Stahlgerüstplatte (Ofen)



	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
vorn	C	C	A	B	A	B	A	C	C	B	A	vgl. Abb. 1
hinten	J	N	H	G	O	G	K	E	E	D	D	

Erklärungen zu Abbildung 1 und 2

Gasfluß- und Rohrleitungsschema

A : Umschaltventil zur Wahl der Probenzuführung

B : Einschaltventil für den Reaktor

C : Umschaltventil für den Produkttransport aus E in den analytischen Gaschromatographen

D : Vorratsrohrschleife für das Ausgangsmaterial

E : Vorratsrohrschleife für das Thermolysat

F : Wärmeleitfähigkeitsmeßzelle (WLD)

G : Thermostatierter Reaktor im separaten Isoliergehäuse

H : Geheizter Anschluß für den vorgeschalteten Gaschromatographen (Einlaß)

J : Geheizter Anschluß für den nachgeschalteten analytischen Gaschromatographen (Auslaß)

K : Austritt des Trägergases vom vorgeschalteten Gaschromatographen (Ausgang GC)

L : Austritt des Reaktorträgergases (Ausgang WLD)

M : Strömungsregler für das Trägergas im analytischen Gaschromatographen

N : Strömungsregler zur Reaktorgasflußregulierung

O : Geheizter Injektorblock

P : Innen thermostatiertes Isoliergehäuse

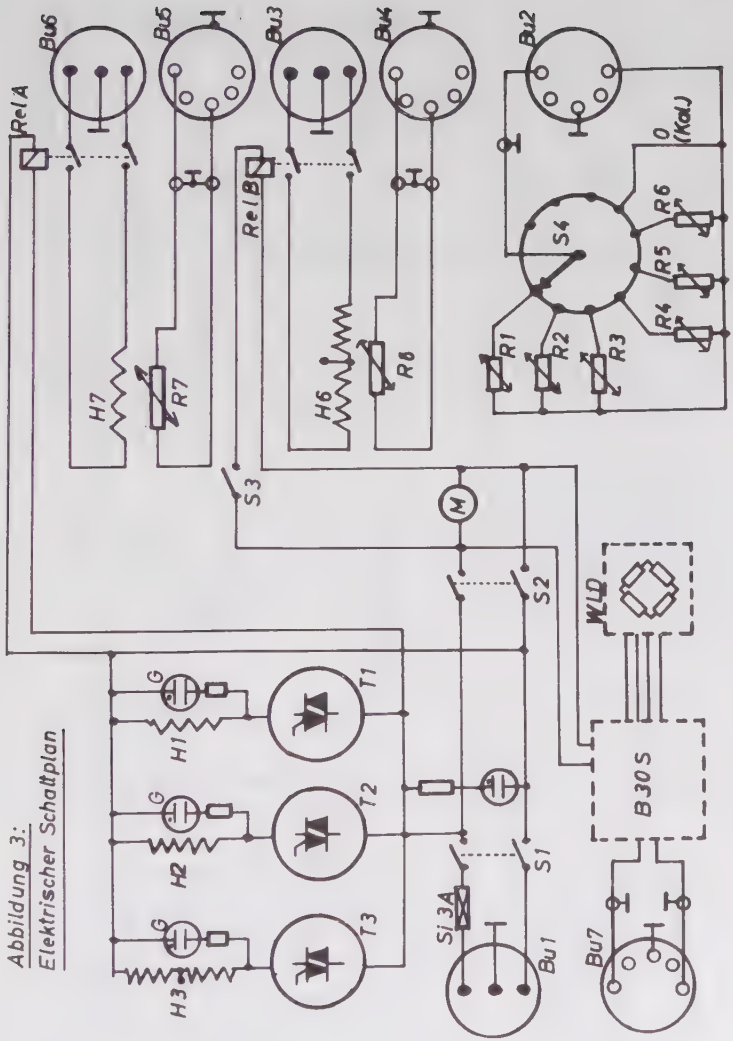


Abbildung 3:
Elektrischer Schaltplan

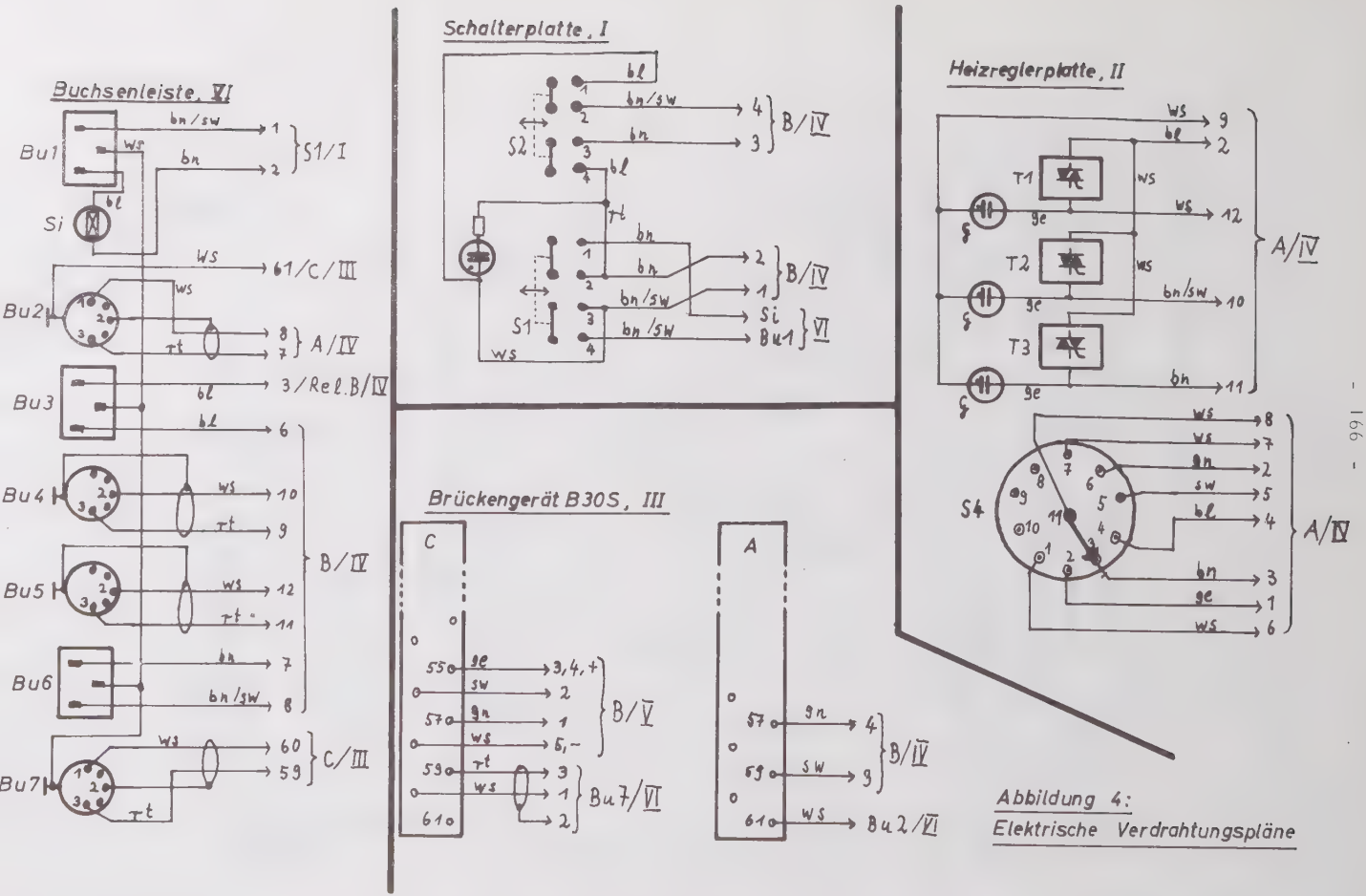
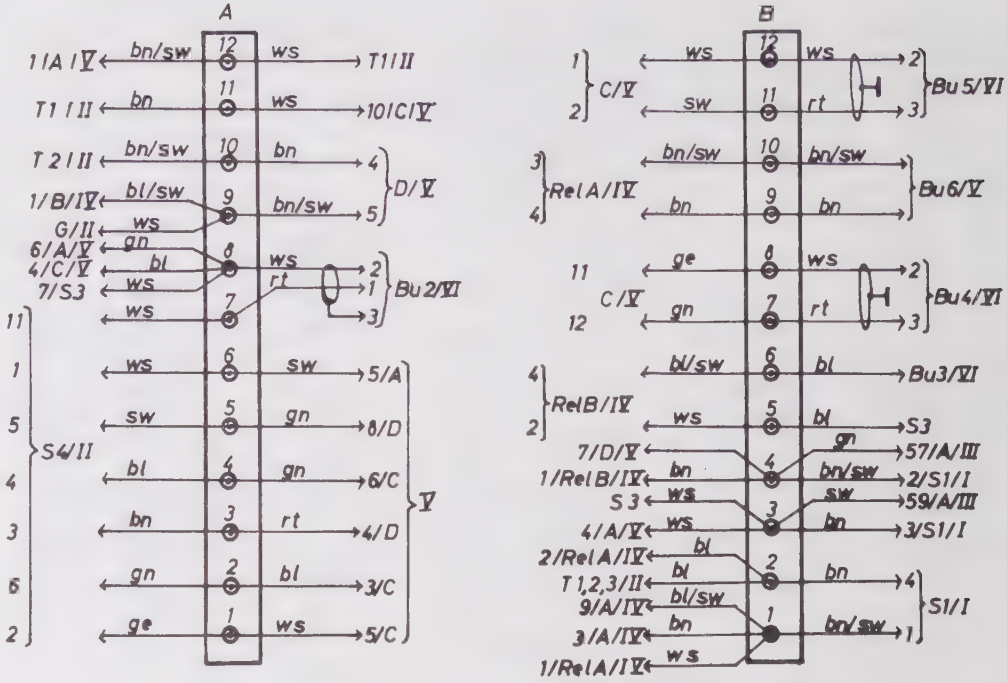


Abbildung 4:
Elektrische Verdrahtungspläne

Zwischenboden, IV



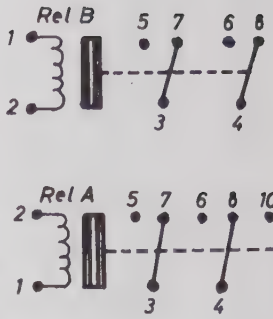


Abb. 4

Ofenboden, V

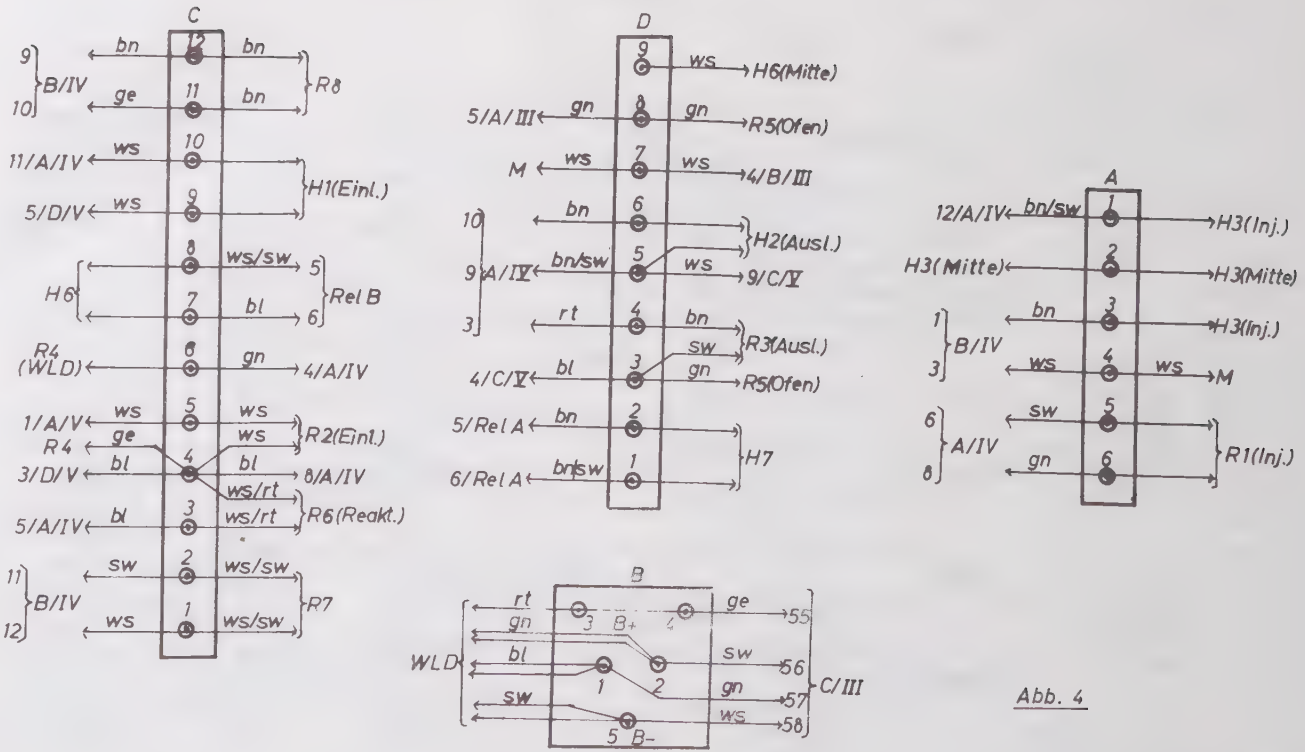


Abb. 4

Liste der Bezeichnungen aus den Schalt- und Verdrahtungsplänen

Bu1 Netzanschluß 220V, 50 Hz
Bu2 Meßanschluß für Digitalohmmeter, Temperaturmessung
Bu3 Ofenheizungsanschluß für Thermostat TP 24
Bu4 Regelfühleranschluß an TP 24, Ofenheizung
Bu5 dgl. für Reaktorheizung
Bu6 Reaktorheizungsanschluß an TP 24
Bu7 Schreiberanschluß (1mV) von B30/WLD
B30 SIEMENS-Brückengerät für WLD-Versorgung
G Kontrollampen
H1,H2 Heizung für Anschlußrohre an Chromatographen 220V, 100W
H3 Heizung für Injektorblock 220V, 250W
H6 Ofenheizung
H7 Reaktorheizung
M Spaltpolmotor für Luftumwälzung 220V, 50Hz, 3000U/min
R1-R6 Pt-100-Widerstandsfühler für Temperaturmessung von Injektor, Einlaß, Auslaß, WLD, Ofen, Reaktor
R7 Pt-100-Regelfühler im Reaktor
R8 dgl. im Ofenraum
Rel A, Rel B Relais für Reaktor- und Ofenheizung
S1 Netzschalter
S2 Schalter für Motor, Ofenheizung und B30 (stand-by)
S3 Deckelschalter für Ofenheizung
S4 Wahlschalter für Temperaturmeßstellen
T1-T3 Triac-Leistungsregler mit Schalter für H1-H3

Die Angabe A/B/C im Verdrahtungsplan hat folgende Bedeutung:
A: Nummer des Anschlusses an B
B: Bauteil gemäß Schaltplanbezeichnung oder im Gerät entsprechend gekennzeichnete Anschlußleiste an der Baugruppe C
C: Baugruppe, auf der sich Teil B befindet (s. Überschriften der einzelnen Verdrahtungspläne)

Abkürzungen der Farben elektrischer Leitungen:

sw - Schwarz gr - grau rt - rot gn - grün
ge - gelb ws - weiß bl - blau bn - braun

Abbildung 5a: Goldrohrreaktoren

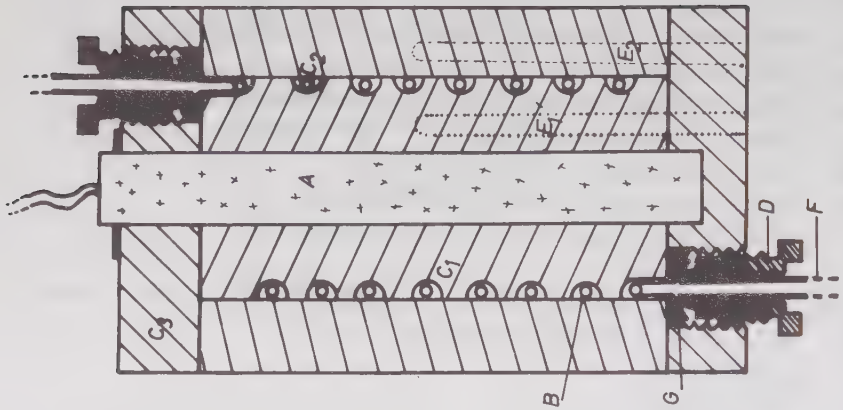
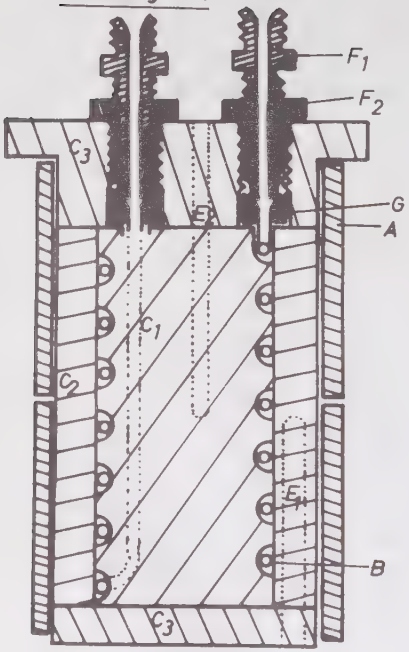
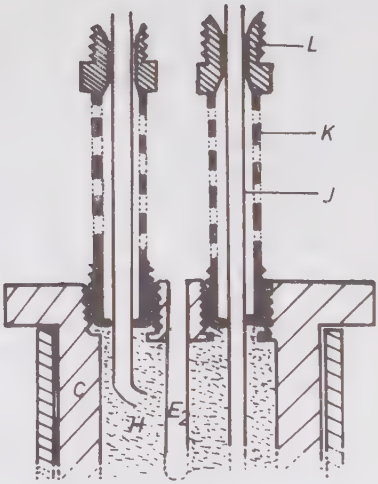


Abbildung 5b:



Metallrohrreaktoren



Glasrohrreaktoren

Schema der Goldrohrreaktoren

A : Heizpatrone 220 V

B : Goldrohr (Spirale)

C1 : Aluminiumkern mit Nuten

C2 : Aluminiummantel

C3 : Aluminiumdeckel

D : V-4A-Stahlanschlußmutter

E : Bohrungen für Pt-100-Widerstände

F : V-4A-Stahlanschlußrohr mit vergoldeter Konusspitze

G : Konusring

Schema der Glas- und Metallrohrreaktoren

A : Heizbandagen

B : Metallreaktorrohr

C : Aluminiumgehäuse

C1 : Aluminium kern

C2 : Aluminiummantel

C3 : Aluminiumdeckel

E : Bohrungen für Pt-100-Widerstände

F1 : Stahlmutter mit Konusspitze und Swagelock-Anschluß

F2 : Konusmutter

G : Konusring

H : Aluminiumpulver

J : Glasrohr

K : gelochtes Stahlstützrohr

L : Anschlußgewinde für Zuleitung

Alle Teile sind mit Stahlschrauben verbunden. Die Reaktoren befinden sich in separaten, mit Steinwolle gefüllten Isolierstoffgehäusen.

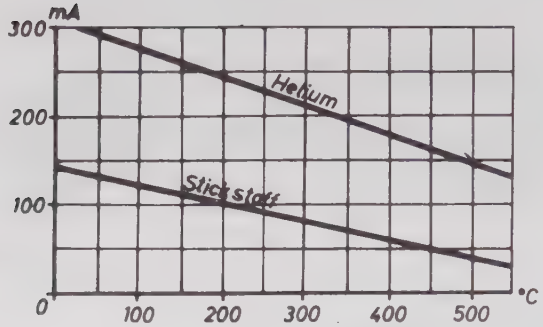


Diagramm 1: Max. WLD - Belastbarkeit

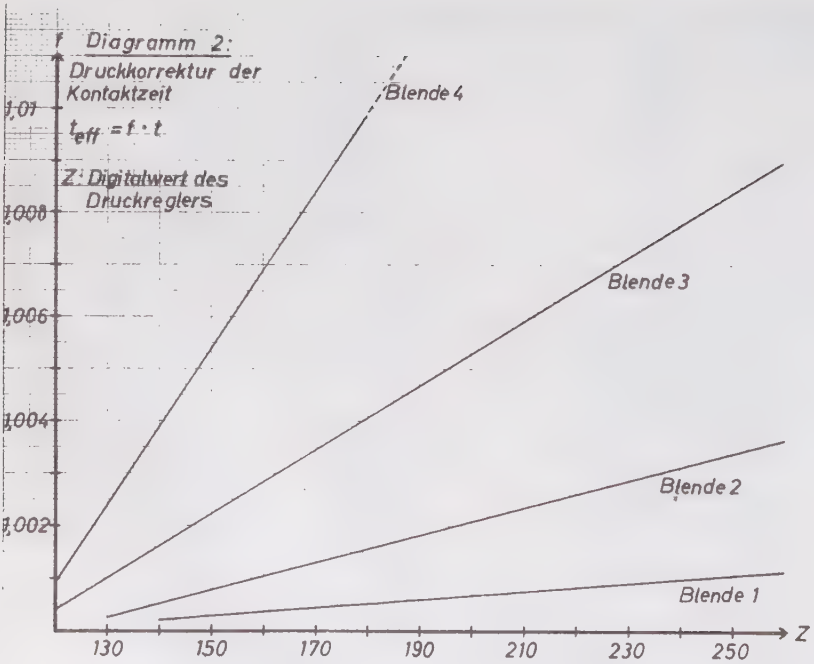


Diagramm 3:

Platin-Grundwertreihe

Nennwiderstand: 100 Ohm bei 0° C (± 0,1 Ohm)

Mittlerer Temperaturbeiwert zwischen 0 und 100° C: $3{,}85 \times 10^{-3}$

°C	0	-10	-20	-30	-40	-50	-60	-70	-80	-90	-100	Ohm/°C[1]
-200	18,53	14,36	10,41	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-100	60,20	56,13	52,04	47,93	43,80	39,65	35,48	31,28	27,05	22,78	18,53	0,42
0	100,00	96,07	92,13	88,17	84,21	80,25	76,28	72,29	68,28	64,25	60,20	0,40

°C	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	Ohm/°C[1]
0	100,00	103,90	107,80	111,68	115,54	119,40	123,24	127,08	130,91	134,70	138,50	0,38
100	138,50	142,29	146,07	149,83	153,59	157,33	161,06	164,78	168,48	172,18	175,86	0,37
200	175,86	179,54	183,20	186,85	190,49	194,13	197,75	201,35	204,94	208,52	212,08	0,36
300	212,08	215,62	219,16	222,68	226,20	229,70	233,19	236,67	240,15	243,61	247,07	0,35
400	247,07	250,51	253,95	257,37	260,79	264,19	267,57	270,95	274,31	277,64	280,94	0,34
500	280,94	284,23	287,51	290,79	294,06	297,30	300,54	303,77	306,99	310,19	313,38	0,32
600	313,38	316,56	319,72	322,88	326,01	329,14	332,26	335,36	338,45	341,52	344,59	0,31
700	344,59	347,64	350,68	353,71	356,73	359,74	362,73	365,72	368,69	371,66	374,61	0,30
800	374,61	377,55	380,49	383,41	386,32	389,23	-	-	-	-	-	0,29

[1] Mittelwerte der 100° Bereiche

Toleranz für Meßwiderstände mit Platinwicklung

bei -220° C ± 0,7 Ohm gleich ± 1,8° C
bei -100° C ± 0,3 Ohm gleich ± 0,7° C
bei +100° C ± 0,2 Ohm gleich ± 0,5° C
bei +300° C ± 0,6 Ohm gleich ± 1,7° C
bei +500° C ± 1,0 Ohm gleich ± 3,0° C

bei -200° C ± 0,5 Ohm gleich ± 1,2° C
bei 0° C ± 0,1 Ohm gleich ± 0,3° C
bei +200° C ± 0,4 Ohm gleich ± 1,1° C
bei +400° C ± 0,8 Ohm gleich ± 2,3° C
bei +550° C ± 1,1 Ohm gleich ± 3,4° C

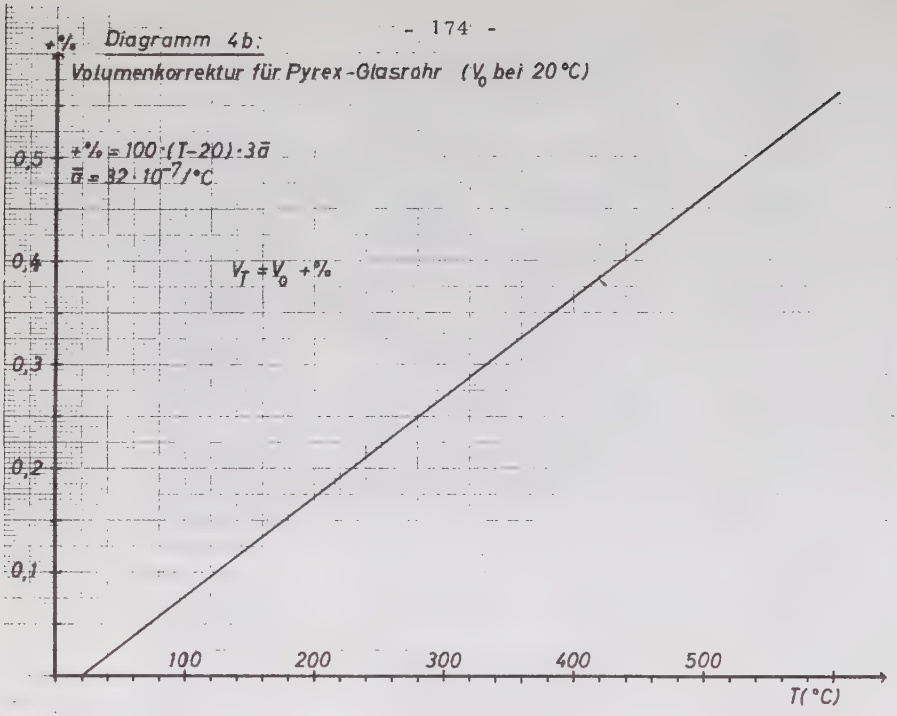


Diagramm 4b:
Volumenkorrektur für Pyrex-Glasrohr (V_0 bei 20 °C)

$+\% = 100 \cdot (T-20) \cdot 3\bar{\alpha}$
$\bar{\alpha} = 3{,}2 \cdot 10^{-7}/°C$

$V_T = V_0 + \%$

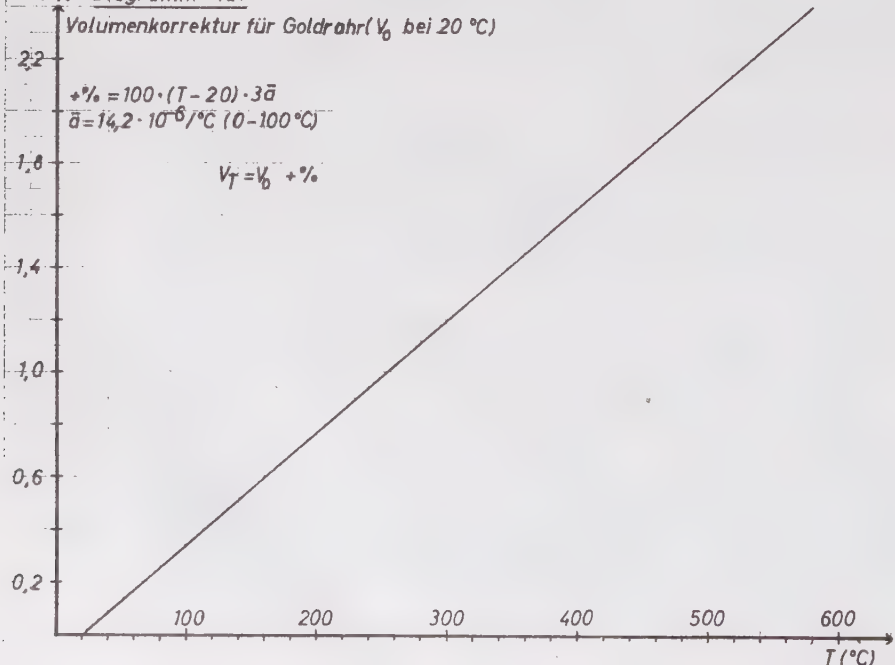


Diagramm 4a:
Volumenkorrektur für Goldrohr (V_0 bei 20 °C)

$+\% = 100 \cdot (T-20) \cdot 3\bar{\alpha}$
$\bar{\alpha} = 14{,}2 \cdot 10^{-6}/°C$ (0–100 °C)

$V_T = V_0 + \%$

+% Diagramm 4c:

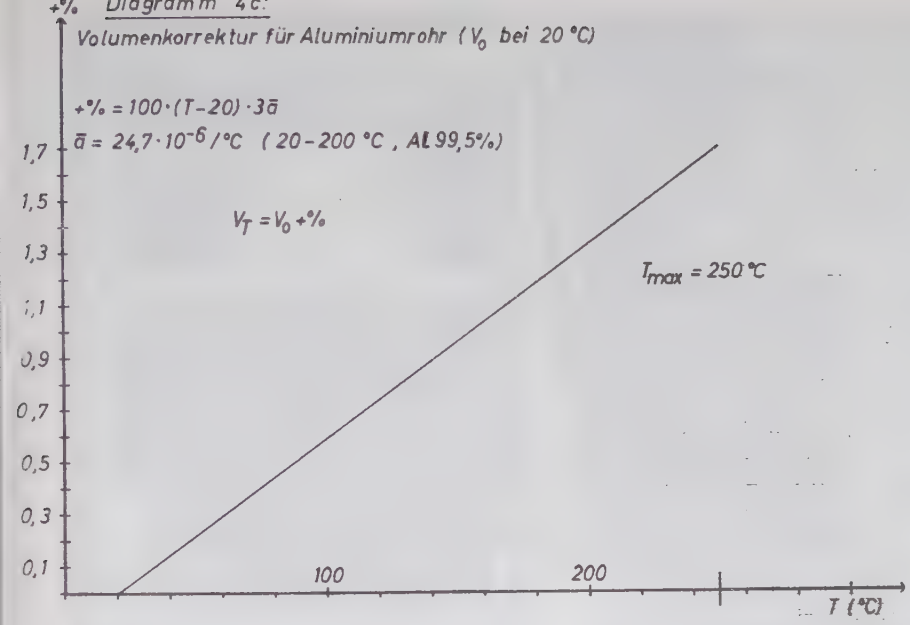
Volumenkorrektur für Aluminiumrohr (V_0 bei 20 °C)

$+\% = 100 \cdot (T-20) \cdot 3\bar{a}$

$\bar{a} = 24{,}7 \cdot 10^{-6}$ /°C (20 – 200 °C , Al 99,5%)

$V_T = V_0 + \%$

$T_{max} = 250$ °C



+% Diagramm 4d:

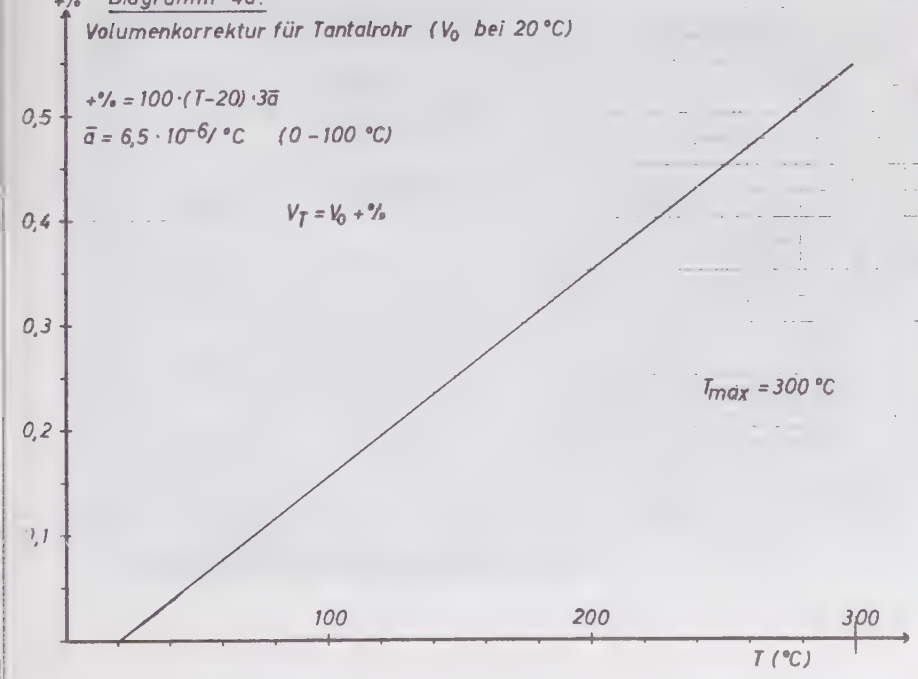
Volumenkorrektur für Tantalrohr (V_0 bei 20 °C)

$+\% = 100 \cdot (T-20) \cdot 3\bar{a}$

$\bar{a} = 6{,}5 \cdot 10^{-6}$/ °C (0 – 100 °C)

$V_T = V_0 + \%$

$T_{max} = 300$ °C



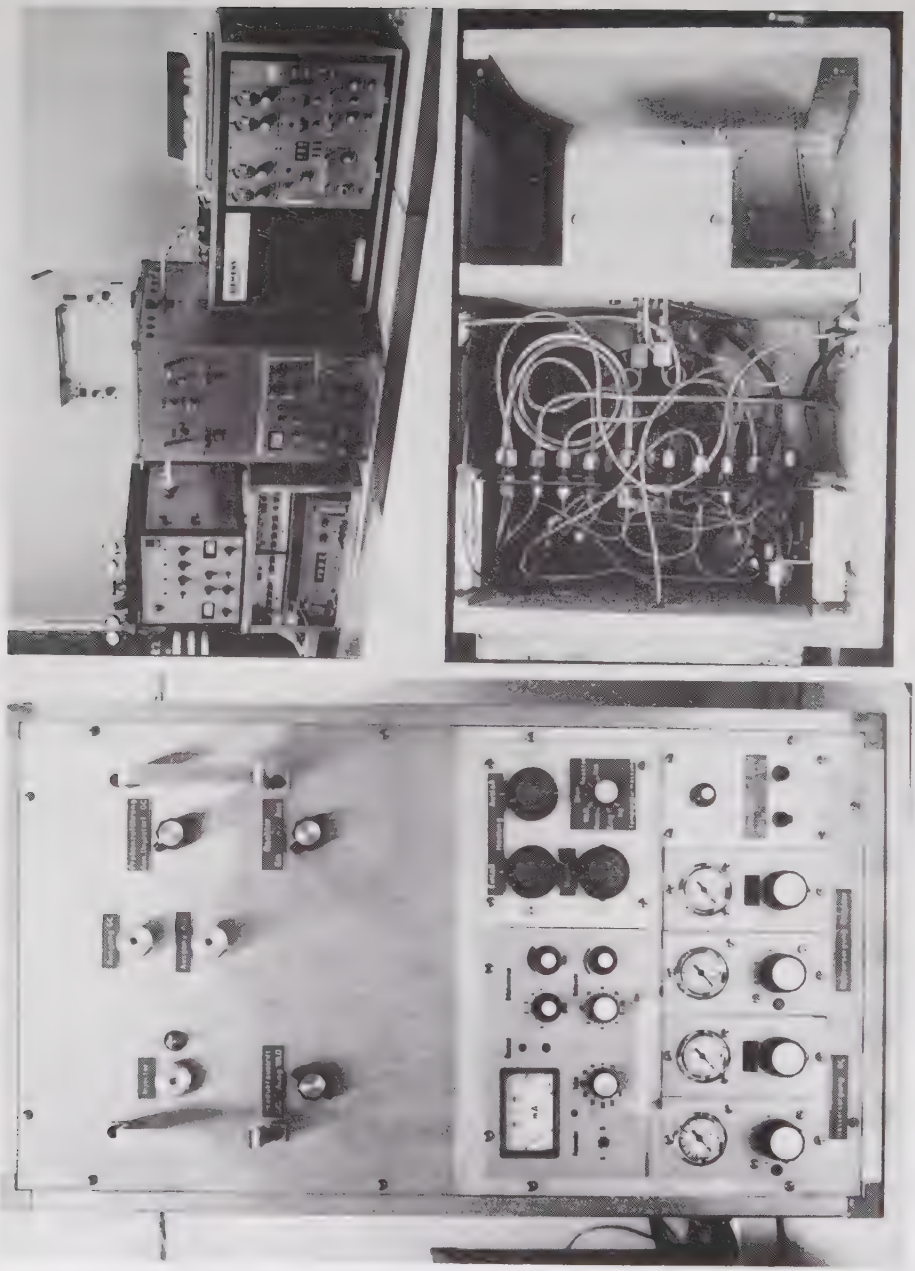


Abb. 6 : Geräteansicht, innen und außen

G LITERATURVERZEICHNIS

1) Literaturübersicht : K. B. Wiberg, " Advances in Alicyclic Chemistry ", Vol. 2, S. 185, Academic Press 1968

2) A. D. Walsh, Trans. Faraday Soc. 45, 179 (1949)

3) R. Hoffmann und R. B. Davidson, J. Am. Chem. Soc. 93, 5699 (1971)

4) z. B. G. W. Cannon, A. A. Santilli und W. W. Lipscomb, J. Am. Chem. Soc. 93, 7603 (1971)

5) M. Charton, in " The Chemistry of Alkenes ", Intersc. Publ., London 1970, Vol. 2 S. 532 ff.

6) P. Bischof, R. Gleiter, E. Heilbronner, V. Hornung und G. Schröder, Helv. Chim Acta 53, 1645 (1970)

7) W. G. Dauben et al. Tetrahedron Lett. 1970, 787

8) M. Hanack und H. J. Schneider, Angw. Chem. 79, 709 (1967)

9) D. E. Applequist und J. A. Landgrebe, J. Am. Chem. Soc. 86 1543 (1964)

10) J. C. Martin und J. W. Timberlake, J. Am. Chem. Soc. 92, 978 (1970)

11) T. S. Chambers und J. D. Kistiakowsky, J. Am. Chem. Soc. 50, 399 (1934)

12) C. A. M. G. Cramers, A. J. M. Keulemans und P. S. H. Kuppens, Preprint, Techn. Univ. Eindhoven, Netherlands , 1965

13a) M. C. Flowers und H. M. Frey , J. Chem. Soc. 1961 , 3547

13b) C. A. Wellington, J. Phys. Chem. 60, 1671 (1962)

14) R. B. Woodward und R. Hoffmann, " Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie", Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1969

15) J. E. Baldwin , unveröffentl. Ergebnisse (1975)

16) E. Vogel, Angew. Chem. 74, 829 (1962)

17) E. Vogel, K. H. Ott und K. Gajek, Liebigs Ann. Chem. 644, 172 (1961)

18) R. L. Levi, Chromatographic Rev., Vol. 8, Ed. M. Lederer The Elsevier Publ. Co., 1966

19) M. C. Flowers und H. M. Frey, J. Chem. Soc. 1962, 1689

20) E. Vedejs und E. S. C. Wu, J. Am. Chem. Soc. 97, 4706 (1975)

21) H. Kwart, F. Sarner und J. H. Olson, J. Phys. Chem. 73, 4056 (1969)

22) C. A. M. G. Cramers, Dissertation, Eindhoven 1967

23) S. W. Benson, "The Foundations of Chemical Kinetics", McGraw Hill Book Comp. N.Y. 1960

24) H. Kloosterziel, J. W. de Haan und J. M. Krekels, Tetrahedron Lett. 1970, 2751, 2755

25) R. A. Clark und R. A. Fiato, J. Am. Chem. Soc. 92, 4737 (1970)

26) A. de Meijere, Chem. Ber. 107 1684, 1702 (1974)

27) S. Hishida, T. Tsuji und H. Tsubomura, JCS Chem. Commun. 1972, 284

28) P. Asmus, M. Klessinger, L. U. Meyer und A. de Meijere, Tetrahedron Lett. 1975, 381

29) H. Prinzbach und W. Stusche, Helv. Chim. Acta 54, 755 (1971)

30) A. de Meijere, D. Kaufmann und O. Schallner, Angew. Chem. 83, 404 (1971); Tetrahedron Lett. 1973, 553

31) L. A. Paquette und J. A. Schwarz, J. Am. Chem. Soc. 92, 3215 (1970)

32) M. J. Goldstein und M. S. Benzon, J. Am. Chem. Soc. 94, 5119 (1972)

33) R. B. Turner, P. Goebel, B. J. Mallon, W. v. E. Doering, J. F. Coburn, Jr. und M. Pomerantz, Tetrahedron Lett. 1965, 997; J. Am. Chem. Soc. 90, 4315 (1968)

34) A. A. Frost und R. S. Pearson, "Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen", Verlag Chemie, Weinheim, Bergstr.

35) W. R. Roth und J. König, Liebigs Ann. Chem. 699, 24 (1966)

36) G. Murphy, J. Med. Chem. 9, 157 (1960)

37) Der TMS-Ether (53) wurde auch nach Silylierung mit Bistrimethylsilylacetamid durch Cyclopropanierung mit Diazomethan/Kupfer(I)-Chlorid [39] in schlechten Ausbeuten dargestellt und charakterisiert. Bei der Cyclopropanierung und Methalyse entsteht außerdem etwas 6-Methylenspiro[2.5]octa-4,7-diol. L. U. Meyer, Dipl.-Arbeit, Göttingen 1972

38) J. M. Denis, C. Girard und J. M. Conia, Synthesis 3, 549 (1972)

39) W. v. E. Doering und W. R. Roth, Tetrahedron 19, 715 (1963)

40) D. Kaufmann, Diss. Göttingen 1975

41) H. M. Frey und R. Walsh, Chem. Rev. 69, 103 (1969)

42) W. v. E. Doering und W. R. Roth, Tetrahedron 18, 67 (1962)

43) M. J. Goldstein und M. R. de Camp, J. Am. Chem. Soc. 96, 7356 (1977) ; M. J. Goldstein und M. S. Benzon, J. Am. Chem. Soc. 94, 7147, 7149 (1972)

44) D. C. Wigfield und Kevser Taymaz, Tetrahedron Lett. 1975, 3121

45) D. L. Garin und K. O. Henderson, Tetrahdron Lett. 1970, 2009

46) G. Maier, "Valenzisomerisierungen, S. 47, Verlag Chemie, Weinheim / Bergstr. 1972

47) W. v. E. Doering und H. D. Roth, Tetrahedron 26 2825 (1970)

48) J. C. Martin und J. W. Timberlake, J. Am. Chem. Soc. 92, 978 (1970)

49) A. de Meijere, Tetrahedron Lett. 1974, 1845

50) W. Kirmse, unveröffentl. Ergebnisse, 1976

51) S. Braun und W. Lüttke, Chem. Ber. 109, im Druck (1976) S. Braun, Dissertation, Göttingen 1970

52) D. Kaufmann, Dissertation Göttingen 1975

53) diese Arbeit s. Seite 23 f.

54) C. Steel, R. Zand, P. Hurwitz und S. G. Cohen, J. Am. Chem. Soc. 86, 679 (1964)

55a) E. N. Cain und R. K. Solly , J. Am. Chem. Soc. 95 , 788 1973

55b) D. Belluš, Basel , Privatmitteilung

56a) E. N. Cain, Tetrahedron Lett, 1971 , 1865

56b) D. Belluš, M. C. Mez, G. Rihs und H. Sauter, J. Am. Chem. Soc. 96, 5007 (1974)

57) H. G. Richey , Jr. in " Carbonium Ions", Vol. III, Wiley Intersc. N. Y. 1972 S. 1201

58) C. F. Wilcox Jr. und R. R. Craig, J. Am. Chem. Soc. 83, 3866 (1961)

59) R. Y. Levina, N. H. Meszentova und O. V. Lebedev, Zh. Obsch Khim. 25 , 1097 (1955)

60) R. Gleiter, E. Heilbronner und A. de Meijere, Helv. Chim. Acta 54, 1029 (1971)

61) siehe loc. cit. (58)

62) G. Chiurdoglu und B. Tursch, Bull. Soc. Chim. Belges 66, 600 (1957)

63) C. F. Wilcox Jr. und G. C. Whitney, J. Org. Chem. 32 2933 (1967)

64) L. U. Meyer, Dipl.-Arbeit , Göttingen 1972

65) M. Semmelhack, J. S. Foos und S. Katz, J. Am. Chem. Soc. 95, 7325 (1973)

66) E. Vogel, Chem. Ber. 85 , 25 (1952)

67) S. J. Kaarsemaker u. J. Coops, Rec. trav. Chim. Pays-Bas 70, 1033 (1951)

68) E. W. Garbisch Jr. , J. Org. Chem. 30 2109 (1965)

69) R. H. Shapiro und H. J. Heath, J. Am. Chem. Soc. 89, 5734 (1967)

70) W. G. Dauben et al., J. Am. Chem. Soc., 90, 4762 (1968)

71) H. C. Brown, N. M. Yoon, J. Am. Chem. Soc. 88, 1464 (1966); 90, 2927 (1968)

72) F. Bunnett und R. W. Victor, J. Am. Chem. Soc. 90, 810 (1968)

73a) H. Gilman, Org. Synth. Coll. Vol. I, S. 458

73b) V. Grignard, Compt. red. 130, 1324 (1901)

74) R. Maier, G. Wenschuh und W. Töpelmann, Chem. Ber. 91, 1616 (1958)

75) P. Bischof, R. Gleiter, A. de Meijere und L. U. Meyer, Helv. Chim. Acta 57, 1519 (1974)

76) H. H. Wassermann und D. C. Clagett, J. Am. Chem. Soc. 88, 5368 (1968)

77) vgl. O. Süs und K. Möller, Liebigs Ann. Chem. 593, 91 (1956)

78) E. L. Eliel, "Stereochemistry of Carbon Compounds", McGraw Hill Book, N.Y. 1962

79) W. R. Roth, Tetrahedron Lett. 1964, 1009; Chimia 20, 229 (1966)

80) J. W. de Haan und H. Kloosterziel, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 87, 298 (1968)

81) M. J. Goldstein und R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 93, 6193 (1971), dort weitere Literatur

82) R. W. Hoffmann, R. Schüttler, A. Schweig und W. Schäfer, Angew. Chem. 84, 533 (1972)

83) F. Brogli, E. Heilbronner und J. Ipaktschi, Helv. Chim. Acta 55, 2447 (1972)

84) vgl. P. Bruckmann und M. Klessinger, Angew. Chem. 84, 543 (1972)

85) E. J. Corey, R. Ravindranatan und S. Terashima, J. Am. Chm. Soc. 93, 4326 (1971)

86) H. H. Szmant, Angew. Chem. 80, 141 (1968)

87a) S. Hünig, H. R. Müller und W. Thier, Angew. Chem. 77, 368 (1965)

87b) Huang-Minlon, J. Am. Chem. Soc. 68, 2487 (1946)

88) C. F. Wilcox, Jr. R. R. Craig, J. Am. Chem. Soc. 83 4258 (1961)

89) L. Schmerling, J. P. Luvisi und R. W. Welch, J. Am. Chem. Soc. 78, 2819 (1956)

90) C. F. Wilcox, Jr. S. Winstein und H. C. McMillan, J. Am. Chem. Soc. 82, 5450 (1960)

91) diese Arbeit, s. auch A. de Meijere und L. U. Meyer, Tetrahedron Lett. 1974, 2051

92) P. Bischof und R. Gleiter : Die Interpretation des Photoelektronenspektrums ist in Vorbereitung

93) J. D. Idol, C. W. Roberts und E. T. McBee, J. Org. Chem. 20, 1743 (1955)

94) A. de Meijere und L. U. Meyer, Angew. Chem. 85, 908 (1973)

95) U. Schöllkopf, Houben-Weyl, Bd. 13/I, S. 135, G. Thieme, Stuttgart (1970)

96) R. Hüttel, H. Reinheimer und H. Dietl, Chem. Ber. 99, 462, 2778 (1966)

97) W. C. Baird und J. H. v. d. Heyde, J. Am. Chem. Soc. 85, 1009 (1963)

98) M. E. Diemer, J. Am. Chem. Soc. 35, 552 (1913)

99) A. de Meijere unveröffentl. Ergebnisse

100) L. A. Paquette und J. C. Stowell, J. Am. Chem. Soc. 92, 2584 (1970)

101) W. G. Dauben et al. Tetrahedron Lett. 1970, 787

102) L. Cassar, P. E. Eaton und J. Halpern, J. Am. Chem. Soc. 92, 3515, 6366 (1970)

103) P. G. Gassmann et al., J. Am. Chem. Soc. 94, 7733-7788 (1972)

104) R. Pettit, H. Sugahara, J. Wristers und W. Merk, Discuss. Faraday-Soc. 47, 71 (1969)

105) L. A. Paquette, Acc. Chem. Res. 4, 280 (1971)

106) loc. cit. (103), S. 7741

107a) D. J. Bradshaw, R. B. Moyes und P. B. Wells, JCS Chem. Commun. 137 (1975)

107b) D. A. Buchanan und G. Webb, JCS Faraday I , 71, 134 (1975)

107c) G. Parravano, J. Catalys. 18, 320 (1970)

108) N. W. Cant und W. K. Hall, J. Phys. Chem. 75 , 2914 (1971)

109) L. A. Paquette und J. C. Stowell, J. Am. Chem. Soc. 93 , 2659 (1971)

110) Dr. Reinacher, Degussa, Hanau, veranlaßte die Funkenspektralanalysen und stellte eine Probe besonders reiner Goldwolle (99.999%) zur Verfügung

111) B. Armer und H. Schmidtbauer, Angew. Chem. 82, 120 (1970)

112) E. LeGoff und S. Oda, J. Am. Chem. Soc. 91, 5665 (1969)

113) L. U. Meyer und A. de Meijere, Tetrahedron Lett. 1975 , 497

114) Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, Bd. 16, S. 657 ff , Urban und Schwarzenberg, München

115) H. Eyring, J. Chem. Phys. 3 , 178 (1936)

116) T. Jacobson, Habilitationsschrift, Lund 1973

117) H. Hoogeveen und B. Nusse, Tetrahedron Lett. 1973 , 3667

118) T. J. Katz und S. A. Cerefice, Tetrahedron Lett. 1969 , 2509, 2561 ;
J. Am. Chem. Soc. 91, 2405, 6519 (1969)

119) A. de Meijere und L. U. Meyer, Tetrahedron Lett. 1975 , 1849

120) M. Jones, Jr. J. Am. Chem. Soc. 89 , 4236 (1967)

121) E. E. van Tamelen und B. Pappas, J. Am. Chem. Soc. 85, 3296 (1963)

122) A. de Meijere und C. Weitemeyer, Angew. Chem. 82, 359 (1970)

Für wissenschaftlichen Unterricht danke ich meinen akademischen Lehrern, den Herrn Professoren und Dozenten

Dr. Boldt, Dr. Brockmann, Dr. Flammersfeld, Dr. Glemser, Dr. Gründig, Dr. Hilsch, Dr. Jost, Dr. Kutzelnigg, Dr. Lüttke, Dr. de Meijere, Dr. Müller, Dr. Richtering, Dr. Roesky, Dr. Schmidt-Ott, Dr. Schöllkopf, Dr. Schwarzmann, Dr. Spiteller, Dr. Wagner, Dr. Ziegler.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Lüttke für die Förderung meiner Arbeit.

Für die Aufnahme der Massenspektren danke ich Herrn Prof. Dr. Spiteller, Herrn Dr. Remberg und Herrn Kohl. Herrn Prof. Dr. Lackner, Frau Salkowski und Herrn Leonhard danke ich für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren und Herrn Beller für die Ausführung der Elementaranalysen.
Frl. Müller danke ich für die Zeichenarbeiten und Frau v. Cotzhausen für ihre Sorgfalt beim Abschreiben des Manuskripts und ihre stete Einsatzbereitschaft.
Bei Herrn Bielfeld möchte ich mich besonders für die umfangreichen feinmechanischen Arbeiten und die nützlichen Ratschläge zur Konstruktion der Strömungsapparatur für kinetische Messungen in der Gasphase bedanken.

LEBENSLAUF

Am 3.5.1947* wurde ich als Sohn des Architekten Heinr. Lüder Meyer und seiner Ehefrau Marie-Anne geb. Bolte in Bremen geboren.

1954 wurde ich in Bremen eingeschult und besuchte von 1960 an das Gymnasium, wo ich 1966 auf dem mathematisch-naturwissenschaftlichen Zweig der Oberstufe das Abitur ablegte. Nach meinem anschließenden Grundwehrdienst begann ich zum Sommersemester 1968 das Chemiestudium an der Georg-August-Universität in Göttingen.

Am 2.2. 1971 legte ich dort die Diplom-Vorprüfung ab. Von April 1971 bis Juli 1972 fertigte ich unter der wissenschaftlichen Anleitung von Prof. Dr. A. de Meijere meine Diplomarbeit mit dem Titel "Versuche zur Darstellung neuer Modellverbindungen zum Studium elektronischer Wechselwirkungen von Doppelbindungen mit Drei- und Vierringen" an. Die Diplom-Hauptprüfung erfolgte am 31.10.1972.

Seit 1973 arbeite ich an meiner Doktorarbeit über das Thema "Thermische- und Übergangsmetall-katalysierte Umlagerungen neuer Kleinringverbindungen".

Nach meiner einjährigen Hilfsassistententätigkeit erhielt ich für zweieinhalb Jahre ein Promotionsstipendium aufgrund des Graduiertenförderungs-Gesetzes. Ich plane im Juli 1976 zu promovieren.